

**DARSTELLUNG UND REAKTIONEN
SUBSTITUIERTER
BICYCLO (1. 1. 0) BUTANE**

Hans-Georg Zoch
1982

Darstellung und Reaktionen
substituierter
Bicyclo[1.1.0]butane

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Hans-Georg Zoch
aus Leipzig

1982



1. Berichtensatz: Prof. Dr. G. Schulze

2. Berichtensatz: Prof. Dr. G. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 1967



Deutscher Verlag der
Wissenschaften
Postfach 10 15
1000 Berlin 30



Der Linoldruck-Cyclus *Die Jahreszeiten* entstand in der Zeit
von Winter 1980 bis Frühjahr 1981



H.-G. Zoch, Die Jahreszeiten

Die vorliegende Arbeit entstand unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Günter Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von April 1979 bis Mai 1982.

Meinem hochverehrten Lehrer danke ich für die wertvolle Unterstützung bei der Durchführung und Niederschrift dieser Arbeit. Mit zwangloser Regie, die genügend Freiraum für Eigeninitiativen zuließ und ständigen hilfreichen Diskussionen trug er in angenehmer Weise prägend zur Gestaltung dieser Arbeit bei.

Für die zuverlässige und problemorientierte Anfertigung von Spektren und Analysen danke ich den Damen und Herren des Mikroanalytischen und Physikalischen Labors; besonders Herrn Huber, Herrn Schulz und Frau Schwarz. Herrn Kundu danke ich für die Aufnahme einiger NMR-Spektren.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. M. van Meerssche und seiner Gruppe für die Anfertigung zweier Röntgenstrukturanalysen sowie Herrn Prof. Dr. R. Gleiter für die Aufnahme einiger Photoelektronen-Spektren.

Besonders danken möchte ich meinen Forschungspraktikanten I. Brandstetter, L. T. Butkowskyj, S. Karavatis, E. Kinzel, S. Kogler, D. Maier-Radun und R. Schmitt für ihren Anteil an dieser Arbeit.

Weiterer Dank gilt meinen Freunden und Kollegen des Arbeitskreises, die durch ständige Hilfsbereitschaft und gute Kooperation zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Zum Schluß gilt ganz besonderer Dank meinem Kommilitonen, Laborkollegen und Freund Roland Römer, der durch Humor, menschliche Kontakte und fachliche Auseinandersetzung gleichermaßen die Arbeit angenehm gestaltete und fruchtbringend bereicherte.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

1.	Einleitung und Problemstellung.....	1
2.	Allgemeiner Teil.....	7
2.1.	Nucleophile Additionen von Lithiumamiden an Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1(7)-en (<u>5</u>)....	7
2.1.1.	Thermolyse der Tricycloheptylaziridine <u>14</u> ..	11
2.1.1.1.	Mechanistische Untersuchungen.....	13
2.1.1.2.	Diskussion der Ergebnisse.....	15
2.2.	Pericyclische Reaktionen von Tricyclo- [4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1(7)-en (<u>5</u>).....	19
2.2.1.	Umsetzung mit <i>N</i> -Methylisindolen (<u>40</u>)....	20
2.2.1.1.	Thermolyse des [3.1.1] Propellans <u>43c</u>	22
2.2.1.2.	NMR-Spektren der Aza[3.1.1]propellane <u>43</u> ..	24
2.2.2.	Umsetzung mit weiteren <i>cis</i> -konfigurierten 1,3-Dienen.....	28
2.2.3.	Umsetzung mit 1,3-Dipolen.....	29
2.2.4.	Umsetzung mit Alkenen.....	32
2.3.	Alternative Wege zu Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]- hept-1(7)-en (<u>5</u>).....	33
2.3.1.	Modelle für die Hofmann-Eliminierung.....	33
2.3.2.	Fluoridionen-induzierte Desilylierung....	36
2.3.2.1.	Darstellung der Modellsubstanzen <u>72</u>	37
2.3.2.2.	Umsetzung mit Anthracenen.....	40
2.3.2.2.1.	Mechanistische Wege zu den Dienen <u>76</u>	43
2.3.2.2.2.	Variation der Reaktionstemperatur.....	48
2.3.2.2.3.	Variation der Abfängerkonzentration.....	48
2.3.2.3.	Umsetzung mit Furanen.....	56
2.3.2.4.	Umsetzung mit weiteren <i>cis</i> -konfigurierten 1,3-Dienen.....	59
2.3.2.4.1.	Umsetzung mit Fünfring-1,3-Dienen.....	59
2.3.2.4.2.	Umsetzung mit Sechsring-1,3-Dienen.....	62

	Seite
2.3.2.5.	Umsetzung mit nichtcyclischen 1,3-Dienen..64
2.3.2.6.	Diskussion der Diels-Alder-Cycloadditionen von <u>61</u>66
2.3.2.7.	NMR-Spektren der Cyclohepta-1,2,3-trienaddukte an 1,3-Diene.....67
2.3.2.8.	Umsetzung mit 1,3-Dipolen.....71
2.3.2.8.1.	Reaktion mit Aziden und Diazoalkanen.....71
2.3.2.8.2.	Umsetzung mit Nitronen.....75
2.3.2.8.2.1.	Zur Struktur des Ketons <u>118</u>76
2.3.2.8.2.2.	Zur Bildung von <u>118</u>78
2.3.2.9.	Weitere Abfangversuche an <u>61</u>86
2.3.2.10.	Bemerkungen zum 1,2,3-Cycloheptatrien.....88
2.4.	Alternative Propellansynthesen.....91
2.4.1.	Darstellung der Tricycloheptylsilane.....93
2.4.2.	Darstellung der Disila[4.1.1]propellane..96
2.4.3.	Zur Struktur des Disila[4.1.1]propellans <u>167a</u>99
2.4.4.	Abschließende Betrachtungen.....102

Experimenteller Teil

1.	Physikalische Meßgeräte.....104
2.	Lösungsmittel und Reagenzien.....104
3.	Synthese der 1-(Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1'-yl)aziridine <u>14</u>104
3.1.	Ausgangsmaterialien.....104
3.2.	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von <u>14</u>105
3.3.	Einzelergbnisse.....105
3.4.	Thermolyse der Aziridine <u>14</u>107
3.4.1.	Kinetische Untersuchungen und Bestimmung der Zerfallskonstanten.....109
3.4.2.	Bestimmung der Aktivierungsparameter für den thermischen Zerfall von <u>14a</u> und <u>14b</u> ..110

4.	Synthese der Aza[3.1.1]propellane <u>43</u>	111
4.1.	Synthese der Ausgangsverbindungen.....	111
4.2.	Allgemeine Arbeitsvorschrift.....	111
4.3.	Einzelresultate.....	112
4.4.	Thermolyse des Aza[3.1.1]propellans <u>43c</u> ..	114
5.	Weitere Abfangversuche in der Reaktion von <u>4a</u> mit Basen.....	116
5.1.	Ausgangsmaterialien.....	116
5.2.	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	116
5.2.1.	Amidbasen.....	116
5.2.2.	Kalium- <i>tert</i> -Butylat.....	116
6.	Modelle für die Hofmann-Eliminierung.....	117
6.1.	Synthese der Ausgangsmaterialien.....	117
6.2.	Versuche zur β -Eliminierung an <u>65</u>	119
7.	Modelle zur fluoridionen-induzierten Desilylierung.....	120
7.1.	Ausgangsmaterialien.....	120
7.2.	Allgemeine Arbeitsweise zur Entsilyl- ierung an <u>72</u>	122
7.3.	Ausgangsmaterialien.....	123
7.4.	Umsetzung mit Anthracenen.....	123
7.4.1.	Anthracen (<u>75a</u>).....	123
7.4.2.	9-Methylanthracen (<u>75b</u>).....	124
7.4.3.	9-Methoxyanthracen (<u>75c</u>).....	125
7.4.4.	9,10-Dimethoxyanthracen (<u>75d</u>).....	129
7.5.	Umsetzung mit Furanen.....	129
7.5.1.	Diphenylisobenzofuran (<u>83</u>).....	129
7.5.2.	2,5-Dimethylfuran (<u>51c</u>).....	131
7.5.3.	Furan (<u>51a</u>).....	132
7.5.4.	Furan-2-carbonsäure-methylester (<u>51d</u>)...	133
7.6.	Umsetzung mit Tetracyclon (<u>49</u>).....	134
7.7.	Umsetzung mit Dimethylfulven (<u>52</u>) und Cyclopentadien (<u>92</u>).....	137
7.8.	Umsetzung mit Sechsring-1,3-Dienen.....	137
7.8.1.	Cyclohexa-1,3-dien (<u>93</u>).....	137
7.8.2.	Acridin (<u>96</u>).....	138

	Seite
7.9.	Umsetzung mit nichtcyclischen 1,3-Dienen.138
7.9.1.	2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (<u>97</u>).....138
7.9.2.	<i>E,E</i> -1,4-Diphenylbuta-1,3-dien (<u>98</u>).....139
7.9.3.	1,1'-Biscyclohexenyl (<u>99</u>).....140
7.10.	Umsetzung mit Aziden.....141
7.10.1.	Phenylazid (<u>54a</u>).....141
7.10.2.	Benzylazid (<u>54c</u>).....143
7.11.	Umsetzung mit Diazoalkanen.....144
7.11.1	Diazoessigsäure-ethyl ester (<u>113a</u>).....144
7.11.2.	Diphenyldiazomethan (<u>113b</u>).....145
7.12.	Umsetzung mit Nitronen.....145
7.12.1.	<i>N</i> -Methyl- α -phenyl-nitron (<u>53a</u>).....145
7.12.2.	<i>N</i> , α -Diphenylnitron (<u>53b</u>).....146
7.12.3.	Röntgenstrukturanalyse von <u>118</u>148
7.13.	Weitere Abfangversuche an <u>61</u>152
8.	Alternative Propellansynthesen.....152
8.1.	Synthese der Tricycloheptylsilane.....152
8.1.1.	Ausgangsverbindungen.....152
8.1.2.	Allgemeine Arbeitsvorschrift.....152
8.1.3.	Einzelergebnisse.....153
8.2.	Synthese der Disila[4.1.1]propellane.....157
8.2.1.	Allgemeine Arbeitsvorschrift.....157
8.2.2.	Einzelergebnisse.....158
8.2.2.1.	Röntgenstrukturanalyse von <u>167a</u>159

Zusammenfassung

Literaturverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung

Bicyclo[1.1.0]butan (1) besitzt in 1- und 3-Stellung acide Protonen, die mit starken metallorganischen Basen abstrahiert werden können¹.



1

Die Stärke dieser Acidität läßt sich durch einen pK_a -Wert von 36-40 ausdrücken, der sich aus der experimentell zugänglichen Größe der ^{13}C - 1H -Kopplungskonstanten ($^1J_{CH}$) von 202 Hz für 1 abschätzen läßt^{2,3}. Beide Parameter sind über den s-Charakter der betrachteten C-H-Bindung linear miteinander verknüpft⁴. Nach Muller und Pritchard⁵ beträgt der s-Charakter der C-H-Bindung am Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopf 40%. Ausgiebige *ab initio*-Rechnungen⁶

Tab. 1. s-Anteile, $^1J_{CH}$ -Kopplungskonstanten und Aciditäten verschiedener C-H-Bindungen

				$HC\equiv C-H$
s-Charakter [%]	25	33	39	50
$^1J_{CH}$ ^{a)} [Hz]	125	157	202	250
pK_a ^{b)}	48-50	44	36-40	25

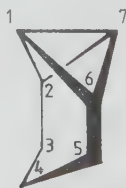
a) Lit.⁷, b) Lit.^{2,3,8,9}

veranschlagen für diese C-H-Bindung eine Hybridisierung von $sp^{1.58}$, was einem s-Charakter von 39% entspricht. Sowohl mit diesem errechneten Wert als auch der gemessenen $^{13}C_{CH}$ -Kopplungskonstanten und dem daraus resultierenden pK_a -Wert läßt sich der bicyclische Kohlenwasserstoff 1 in die bereits von Wittig¹⁰ beobachtete Aciditätsreihe



zwischen den beiden letztgenannten Spezies einordnen. Die Acidität von 1 nimmt somit eine Mittelstellung zwischen den beiden ungesättigten Verbindungen Ethylen und Acetylen ein.

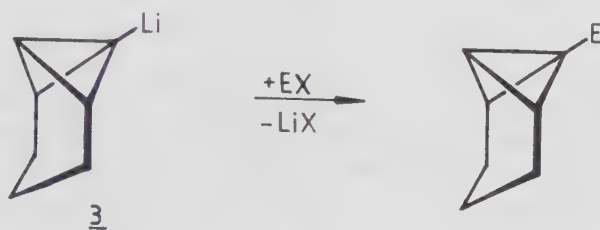
Gleiches gilt für das Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (2), das ein 2,4-*endo-endo*-überbrücktes Bicyclo[1.1.0]butan darstellt und ebenso wie 1 leicht in 1- bzw. 7-Position metalliert werden kann¹¹. Die $^{13}C_{CH}$ -Kopplungskonstante von 200 Hz⁷ für die C-H-Bindung der Brückenkopf-Position 1 in 2 ist nahezu identisch mit der von 1.



2

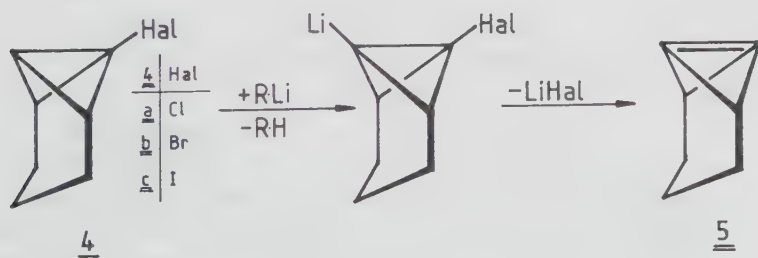
Bedingt durch seine im Vergleich zu 1 leichtere Darstellbarkeit^{3,12,13} und Handhabung, wurde in der Vergangenheit ein wesentlicher Teil der Chemie der Bicyclo[1.1.0]butane an 2 erarbeitet.

Das durch Metallierung von 2 mit lithiorganischen Verbindungen erhaltene Tricycloheptyllithium 3 läßt sich



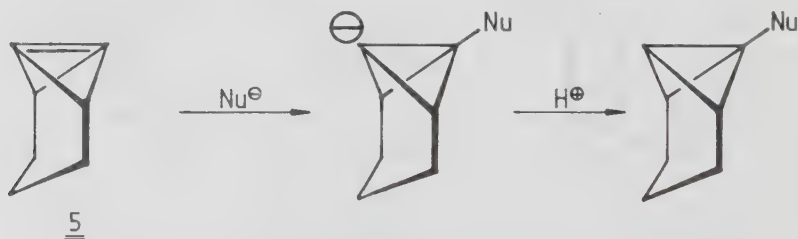
mit einer Reihe elektrophiler Reagenzien E-X am Brückenkopf funktionalisieren. Auf diese Weise können u. a. verschiedene Alkyl-, Alkylthio-, Carbonester-, Halogen-, Silyl- oder Sulfonylgruppen eingeführt werden, wobei 1-substituierte Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane entstehen ^{3,11,14-17}.

Eine zweite Möglichkeit zur Funktionalisierung der 1-Position von 2 stellt die Behandlung der 1-Halogen-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane 4 mit starken Basen dar ¹⁸⁻²⁶.



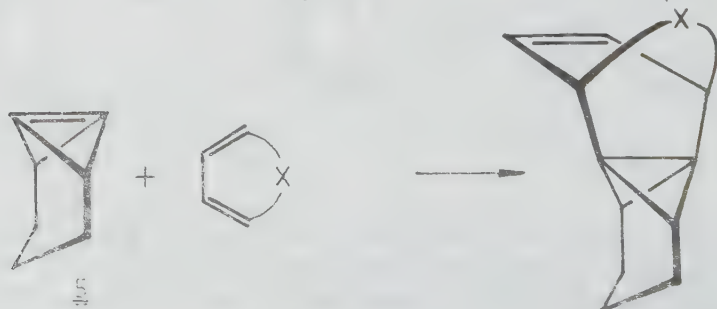
Hierbei tritt nach Dehydrohalogenierung von 4 das Brückenkopfolefin 5 als hochreaktives, freies Teilchen auf, das je nach zugesetztem Abfänger verschiedene Folgereaktionen eingehen kann:

Bei Anwesenheit eines starken Nucleophils Nu^- addiert sich dieses an die reaktive Doppelbindung in 5 und man erhält nach "protischer" Aufarbeitung unter formal nucleophilem Austausch des Halogens in 4 wiederum 1-substituierte Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane¹⁸⁻²¹. Auf diese Weise kann

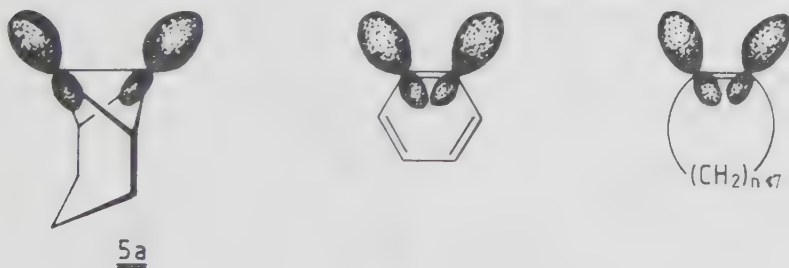


eine Reihe von Substituenten, wie der *tert*-Butyl-, Phenyl- oder Dialkylamino-Rest, in 1-Position eingeführt werden, was sich durch die eingangs beschriebene elektrophile Funktionalisierung nicht oder nur auf Umwegen erreichen läßt.

Erzeugt man die Zwischenstufe 5 aus 4 mit Hilfe sperriger, wenig nucleophiler Amidbasen, wie Lithiumdiisopropylamid (LDA) oder Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LTMP), in Gegenwart verschiedener *cis*-konfigurierter 1,3-Diene, so geht 5 mit diesen Verbindungen Diels-Alder-Cycloadditionen ein. Hierbei werden je nach Dien-Komponente [4.1.1]- bzw. [3.1.1] Propellane erhalten, die bezüglich Struktur und Reaktivität gesondertes Interesse beanspruchen²²⁻²⁶.



Aufgrund der Geometrie von 5 kann hier die CC-Doppelbindung *nicht* wie üblich durch Überlappung nachbarständiger, parallel angeordneter 2p-Atomorbitale zustande kommen. Vielmehr besitzen die "Basisorbitale", durch deren Wechselwirkung der ungesättigte Charakter der zentralen Bindung C-1-C-7 in 5 dargestellt werden kann, einen hohen s-Anteil. Dadurch stehen die Achsen dieser Basisorbitale nicht mehr parallel zueinander, liegen aber, wie in 5a angedeutet, in einer Ebene ^{22,27}. Doppelbindungen dieser Art bezeichnet man als pyramidalisiert ²⁸. Sie stellen keineswegs ein Novum dar und sind im 1,2-Dehydrobenzol ebenso anzutreffen wie in ringgespannten Cycloalkinen ^{29,30}. Aufgrund der herabgesetzten Orbitalüberlappung sind sie die reaktiven, elektrophilen Zentren dieser Spezies.



Meine Aufgabe bestand zunächst darin, die Palette der nucleophilen Austauschreaktionen an 4a zu vergrößern, wobei dem Einsatz nucleophiler Lithiumamide besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden sollte.

Ferner sollten die Cycloadditionsreaktionen von 5 durch Verwendung von bisher noch nicht eingesetzten Abfängern ausgeweitet werden, sowie andere, "arin-analoge" Reaktionsmöglichkeiten von 5, wie die En-Reaktion, getestet werden.

Bei Beginn dieser Arbeit bewegten sich die experimentellen Bedingungen zur Erzeugung des Bicyclo[1.1.0]-buten-Derivats 5 aus den Halogeniden 4 innerhalb enger experimenteller Grenzen: Nur im Bereich von -20°C bis -40°C und bei Verwendung von LDA oder LTMP als Base ließen sich Diels-Alder-Addukte erhalten, wobei nur aktive 1,3-Diene erfolgreich zu Propellanen führten²²⁻²⁶. Es erschien deshalb wichtig, nach Möglichkeiten zu suchen, 5 unter Bedingungen zu erzeugen, bei denen auch weniger aktive Abfänger zur Cycloaddition mit dieser Zwischenstufe befähigt sein sollten. Ein wesentlicher Teil meiner Bemühungen konzentrierte sich deshalb auf die Lösung dieses Problems.

Es war bisher nicht gelungen, durch forcierte Metallierung des Tricycloheptans 2 das Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1,7-diyl-dilithium (6) zu erhalten. Dennoch besitzt 2 latente



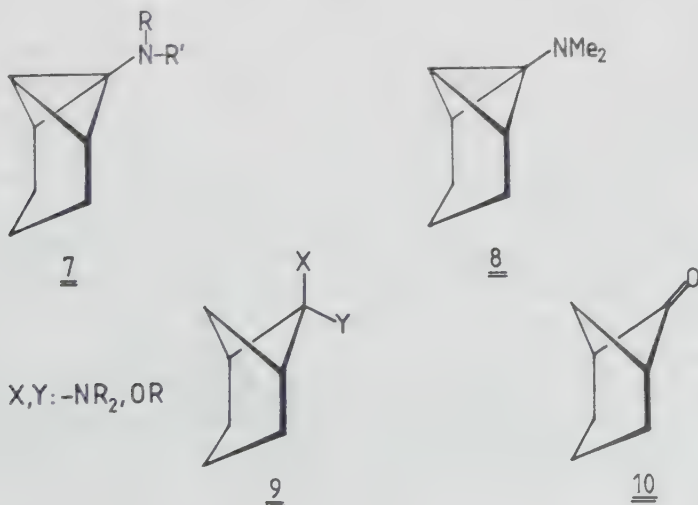
Bifunktionalität. Es galt deshalb zu prüfen, ob nach Funktionalisierung in 1-Position durch die Wahl geeigneter Reagenzien ein "Brückenschlag" zwischen 1- und 7-Position zu [n.1.1]Propellanen möglich wäre. Eine solche klassische Reaktionssequenz würde die bisher bescheidenen Synthesewege zu dieser Substanzklasse bereichern³¹⁻³³.

2. Allgemeiner Teil

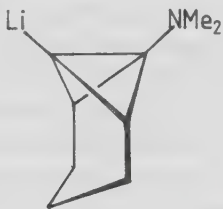
2.1. Nucleophile Addition von Lithiumamiden an Tricyclo- [4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en (5)

LDA und LTMP sind zwar erfolgreich zur Dehydrohalogenierung von 4a eingesetzt worden; in Abwesenheit von Abfängern wurde indes nur polymeres Material erhalten. Dies deutet darauf hin, daß keine der beiden sterisch anspruchsvollen Amidbasen zur nucleophilen Addition an 5 befähigt ist. Lithiumamide ohne sperrige Reste am Stickstoff, wie Lithiumdimethylamid, sollten sich nach Eliminierung von Chlorwasserstoff aus 4a an die gespannte Doppelbindung in 5 addieren können.

Erste Resultate von Harnisch²⁰ wiesen auf gravierende Schwierigkeiten bei der Isolierung der zu erwartenden 1-Aminobicyclo[1.1.0]butane 7 hin. Es ergab sich, daß Verbindung 8 sehr schnell durch Wasser und andere protische Reagenzien zerstört wird, wobei Aminale bzw. Aminoketale vom Typ 9 entstehen, die bei wäßriger Hydrolyse zum 6-Norpinanon (10) führen. Überraschend ergab sich, daß bei rein destillativer Aufarbeitung des Ansatzes von 4a mit Lithiumdimethylamid 8



in Ausbeuten bis zu 60% erhalten werden konnte. Dieses Ergebnis deutet an, daß das nach Lithiumamid-Addition an 5 gebildete Produkt 11 im Reaktionssystem nicht stabil ist, son-



11

dern mit Dimethylamin, das - soweit nicht von vornherein im Überschuß zugegen - durch Chlorwasserstoff-Eliminierung von 4a zu 5 entstanden war, zum Aminobicyclo[1.1.0]-butan 8 und Lithiumdimethylamid abreagiert haben muß.

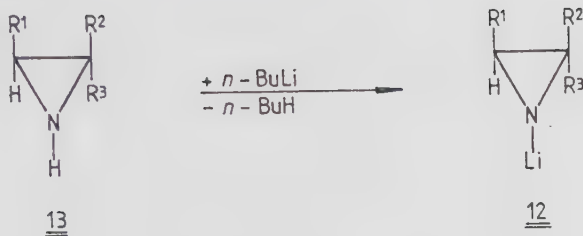
Aus dieser Tatsache läßt sich eine untere Grenze für den pK_a -Wert von 8 abschätzen: Er muß über dem des Dimethylamins liegen, für das ein Wert von 35 anzunehmen ist ³⁴.

Die hohe Empfindlichkeit von 8 gestattet es nicht, diese Verbindung systematisch zu untersuchen. Sie polymerisierte spontan bei Kontakt mit Luft, Feuchtigkeit und allen auch nur schwach elektrophilen Reagenzien, wie Deuteriochloroform.

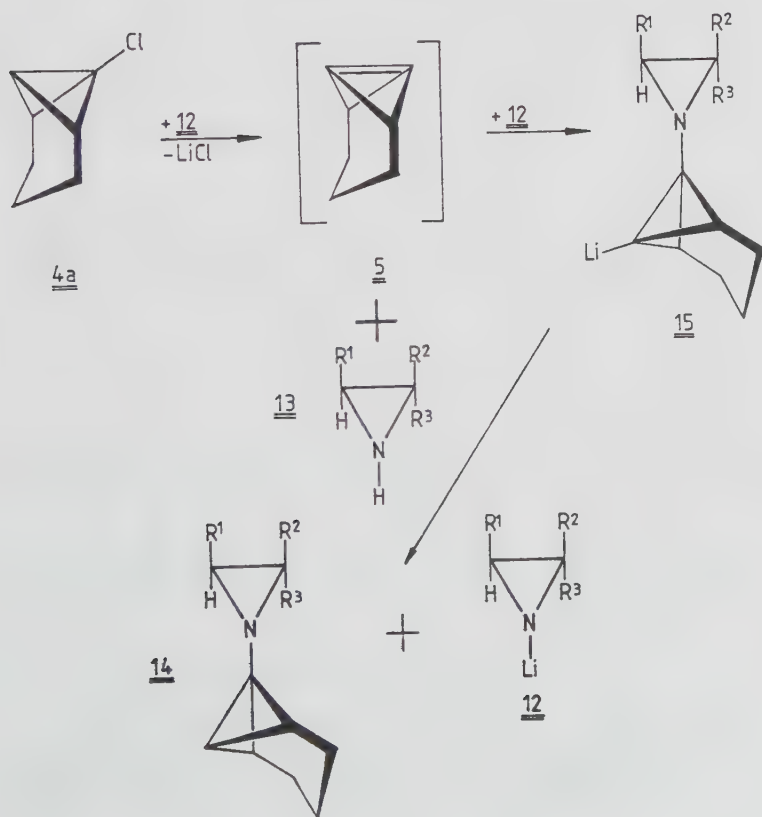
Erfahrungsgemäß lassen sich solche Systeme, bei denen das freie Elektronenpaar des Amins in eine destabilisierende Wechselwirkung mit elektronenreichen organischen Resten tritt, stabilisieren, wenn man als Dialkylamin den Aziridin-Rest wählt. Dies konnte auch am Tricycloheptan-System 7 beobachtet werden.

Bei der Umsetzung der Aziridide 12, welche durch Reaktion der Aziridine 13 mit *n*-Butyllithium zugänglich waren, mit dem Chlorid 4a, wurden - wie bereits veröffentlicht ²¹-

Scheme 1



R^1, R^2, R^3 : s. Tab. 2



die Aziridine 14 nach destillativer Aufarbeitung in brauchbaren Ausbeuten isoliert (s. Schema 1 und Tab. 2). Diese Verbindungen ließen sich ohne Schwierigkeiten durch Verbrennungsanalyse und NMR-Spektren charakterisieren.

Tab. 2. Substituentenschlüssel für 12-15 und Ausbeuten an 14

<u>12-15</u>	R ¹	R ²	R ³	Produkte	Ausbeute (%)
<u>a</u>	H	H	H	<u>14a</u>	52
<u>b</u>	CH ₃	H	H	<u>14b</u>	64
<u>c</u>	CH ₃	CH ₃	H	<u>14c</u> + <u>14d</u>	20 (Verh.: 78:22)
<u>d</u>	CH ₃	H	CH ₃	<u>14c</u> + <u>14d</u>	32 (Verh.: 11:89)

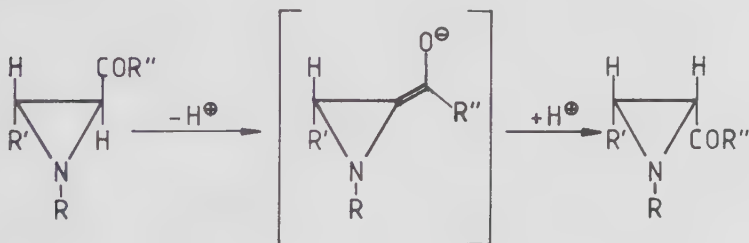
Wie aus Tab. 2 zu entnehmen ist, verlaufen die Umsetzungen von 12c und 12d mit 4a zwar stereoselektiv, jedoch nicht stereospezifisch. Die Anordnung der Methylgruppen in 2- und 3-Stellung des Aziridin-Ringes ist im jeweiligen Hauptprodukt zwar die gleiche wie im Ausgangsmaterial 13, im Nebenprodukt ist aber auch eine Stereoisomerisierung des Aziridin-Ringes zu erkennen. Man erhält in beiden Fällen ein Gemisch aus 14c und 14d mit den in Tab. 2 angegebenen Verhältnissen, die durch ¹H-NMR-Integration bestimmt wurden.



Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde diese Stereoisomerisierung nicht weiter untersucht. Als mögliche Erklärung bietet sich eine Konfigurations-Umkehr an, die über 16 bzw. 17 als Zwischenstufen ablaufen könnte: Im stark basischen Medium (die Aziridine 12c und 12d wurden im Überschuß eingesetzt) ist eine langsame Deprotonierung von 14c zu 16 denkbar, das nach Inversion zu 17 und Aufnahme eines Protons das Stereoisomer 14d liefert. Analog gilt dies für die Bildung des Nebenproduktes 14c bei der Reaktion von 4a mit 12d.

Durch Basen induzierte Konfigurations-Umkehr an Aziridin-Kohlenstoffatomen wurde bisher nur selten beobachtet³⁵. Lediglich für 2-acylsubstituierte Aziridine wird eine basenkatalysierte Isomerisierung beschrieben³⁶. Diese soll, wie

Schema 2



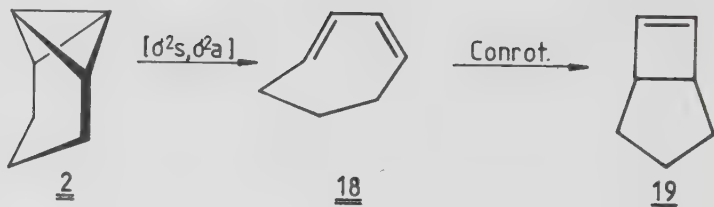
in Schema 2 dargestellt, über das Enolat als Zwischenstufe ablaufen.

Eine experimentelle Klärung der an den Aziridinen 14c und 14d gemachten Beobachtungen würde in Zukunft wünschenswert erscheinen.

2.1.1 Thermolyse der Tricycloheptylaziridine 14

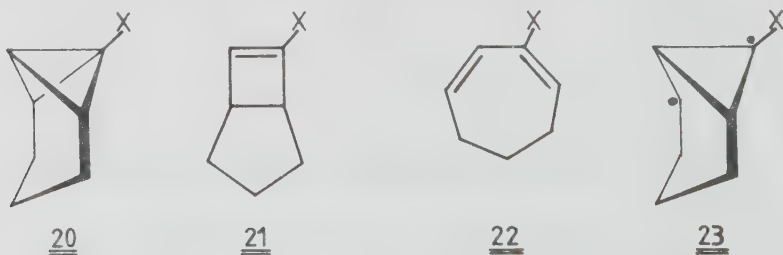
Unter strengem Ausschluß elektrophiler Katalysatoren führt die Thermolyse des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptans (2) ausschließlich zum Bicyclo[3.2.0]hept-6-en (19)^{37,38}. In einer

Schema 3

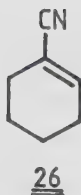
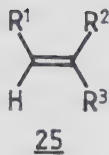
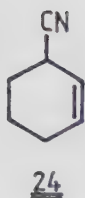


erlaubten, konzertierten $[\sigma_{2s} + \sigma_{2a}]$ -Ringöffnung^{39,40} soll aus 2 intermediär das *cis,trans*-Cyclohepta-1,3-dien (18) entstehen, das durch Conrotation den *cis*-verknüpften Bicyclus 19 liefert (Schema 3).

1-Substituierte Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane 20 lagern thermisch teilweise zu den analogen Bicyclen 21 um; jedoch treten in Abhängigkeit vom Substituenten X mehr oder weniger große Anteile an den 1,3-Cycloheptadien-Derivaten 22 auf, die vermutlich über eine biradikalische Zwischenstufe 23 entstanden sind^{41,42}.



Überraschenderweise verhielten sich die Aziridin-Derivate 14 bei thermischer Belastung völlig anders als die bisher untersuchten 1-ständig substituierten Tricycloheptane 20. Erstere zerfielen im Temperaturbereich von 140-150°C in das Carbonitril 24 und die Olefine 25. Weitere Temperaturerhöhung auf 160°C ließ 24 zum 1-Cyanocyclohexen 26 isomerisieren,



R^1, R^2, R^3 : wie 14

dessen Identität durch Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums mit demjenigen von unabhängig synthetisiertem Material ⁴³ sichergestellt wurde.

Die Verfolgung der Thermolyse von 14 in Hexadeutero-benzol und 1,2-Dichlorbenzol im abgeschmolzenen Rohr durch ^1H -NMR-Spektroskopie ließ einen glatten Reaktionsablauf zu 24 und 25 erkennen, ohne daß Anzeichen für signifikante Mengen an Nebenprodukten sichtbar wurden.

2.1.1.1. Mechanistische Untersuchungen

Der thermische Zerfall der Aziridine 14 muß zu den Aziridin-Entaminierungsprozessen gezählt werden, welche unter cheletroper Eliminierung von Stickstoff die entsprechenden Alkene liefern ³⁵. Sowohl die Bicyclo[1.1.0]butan- als auch die Aziridin-Einheit in 14 werden im Zuge einer Fragmentierung zerstört, wobei das Olefin 25 dem Aziridin-Teil entstammt. Durch die quantitative Erfassung der Thermolyseprodukte aus den beiden verschiedenen Gemischen von 14c und 14d, welche aus den Umsetzungen von 4a mit den Azirididen 12c und 12d erhalten wurden, ließ sich die Stereochemie der Olefinbildung erkennen. Nach vollzogener Thermolyse beider 14c/d-Gemische bekannter Zusammensetzung wurde jeweils das Verhältnis von entstandenem *cis*-2-Buten (25c) und *trans*-2-Buten (25d) gaschromatografisch bestimmt. Aus der guten Korrespondenz zwischen Edukt- und Produktverhältnis (s. Tab. 3) muß ge-

Tab. 3. Verhältnisse von 14c : 14d vor und 25c : 25d nach der Thermolyse in C₆D₆ bei 160°C

<u>14c</u> : <u>14d</u>			<u>25c</u> : <u>25d</u>		
78	: 22	(±3)	78	: 22	(±1)
11	: 89	(±2)	12	: 88	(±1)

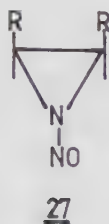
schlußfolgert werden, daß die Alken-Bildung stereospezifisch erfolgt, zumindest aber hochgradig stereoselektiv unter *cis*-Eliminierung abläuft. Ein solches Ergebnis legt eine synchrone Spaltung der C-N-Bindung im Ethylenimin-Fragment nahe. Um diesen Punkt näher zu klären, wurden die Substituenten-Einflüsse im Aziridin-Teil von 14 durch kinetische Messungen untersucht. Es wurden die Aktivierungsparameter des thermischen Zerfalls ermittelt, sowie für 14c und 14d angenäherte *RG*-Konstanten unter Annahme einer Reaktion 1. Ordnung (s. Exp. Teil) bestimmt. Aus den in Tab. 4 zusammengestellten Ergebnissen läßt sich entnehmen, daß eine steigende Methylsubstitution im Aziridin-Teil von 14 die Reaktionsgeschwindigkeit nur unwesentlich beeinflusst.

Tab. 4. *RG*-Konstanten 1. Ordnung und Aktivierungsparameter für die Thermolyse von 14 in *o*-Dichlorbenzol

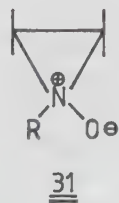
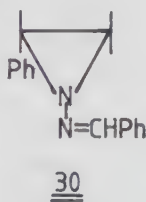
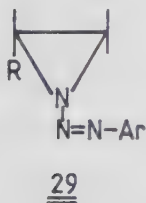
<u>14</u>	Temp. (°C)	10 ⁴ × k ₁ (s ⁻¹)	k ^{160.7} _{rel}	ΔH [‡] (kcal/mol)	ΔS [‡] (e.u.)
<u>a</u>	140.3	0.40			
	160.7	2.70	≡ 1.00	32.5 ± 1.0	0 ± 3
<u>b</u>	140.3	0.62			
	160.7	4.10	1.52	32.1 ± 1.0	0 ± 3
<u>c</u>	160.7	2.8	1.04		
<u>d</u>	160.7	4.0	1.48		

2.1.1.2. Diskussion der Ergebnisse

Aziridin-Fragmentierungen unter Bildung von Olefinen sind keineswegs neu. So zerfallen die aktivierten, teilweise nur als Zwischenstufe auftretenden Spezies 27 und 28 thermisch



in einem stereospezifischen Reaktionsverlauf zu den entsprechenden Alkenen und Distickoxid bzw. elementarem Stickstoff ^{44,45}. Des weiteren wurden thermische Entaminierungsreaktionen bei den *N*-Azoverbindungen 29 und bestimmten Hydrazonen 30 beobachtet ^{46,47}.

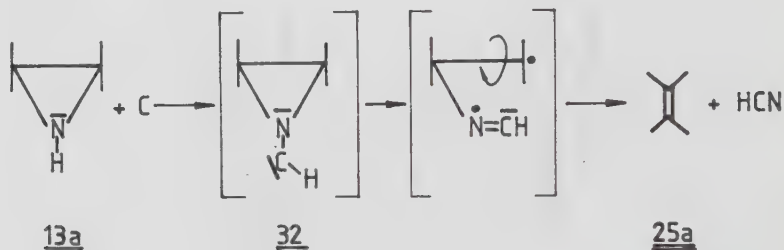


N-alkylierte Aziridine ergeben mit *m*-Chlorperbenzoesäure Alkene und Nitrosoverbindungen. Das *N*-Oxid 31 wurde dabei als Zwischenstufe postuliert ⁴⁸.

Photochemische Aziridin-Entaminierungsreaktionen zu Olefinen sind ebenfalls bekannt ⁴⁹; verlaufen jedoch im Gegensatz zu den untersuchten thermischen Prozessen nicht stereospezifisch bezüglich des entstehenden Alkens.

Ein weiterer interessanter Befund stammt von *Skeil*⁵⁰: Er beobachtete bei der Insertionsreaktion von Singulett-Kohlenstoff in die N-H-Bindung von Aziridin im Lichtbogen Blausäure und Ethylen. *Skeil* erklärt dieses Ergebnis über

Schema 4



die 1-Aziridylcarben-Zwischenstufe 32, die sich unter cheletroper Eliminierung von Cyanwasserstoff stabilisiert (s. Schema 4).

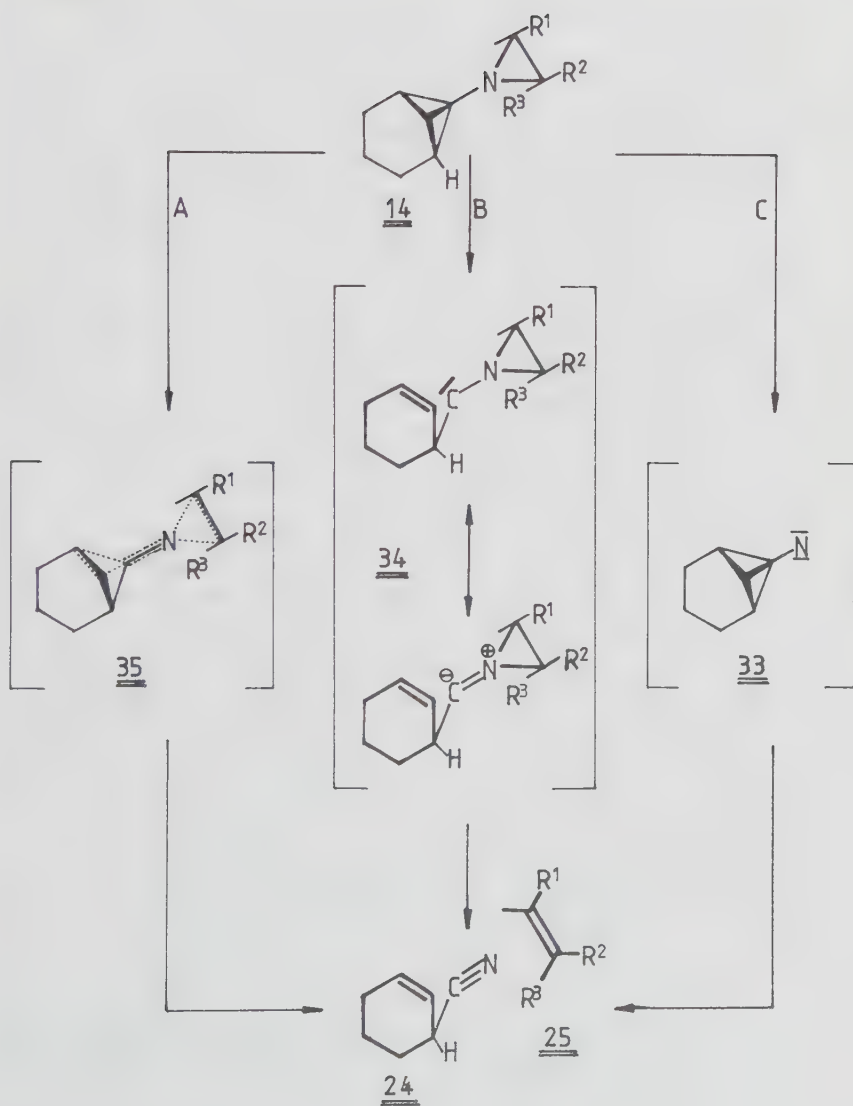
Bedingt durch die Stereospezifität der Olefin-Eliminierung aus den 1-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1'-yl)aziridinen (14), werden die mechanistischen Deutungsmöglichkeiten erheblich eingeschränkt. Schema 5 stellt drei denkbare Reaktionswege vor, die sich in der zeitlichen Folge der Fragmentierung von Aziridin- und Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit unterscheiden:

Über Weg C entsteht zunächst nach cheletroper Alken-Eliminierung die Nitren-Zwischenstufe 33.

Auf dem Weg B wird nach Brechen der zentralen Bindung und einer Seitenbindung im Bicyclo[1.1.0]butan-System von 14 das mesomeriestabilisierte, nucleophile Carben 34 ausgebildet, das sich durch Olefin-Abspaltung aus dem Aziridin-Teil zu stabilisieren vermag.

Weg A läßt sich durch synchrones Brechen und Schließen aller acht beteiligten Bindungen charakterisieren, wobei 35 den Übergangszustand dieses Prozesses darstellt.

Schema 5



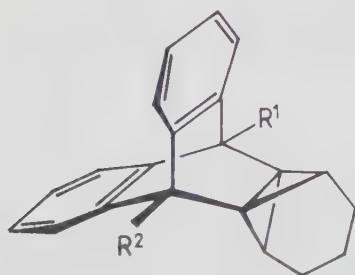
Reaktionen, bei denen sich Nitrene durch Abspaltung von Alkenen aus Aziridinen bilden, sind bis heute unbekannt, selbst wenn am Aziridin-Stickstoff günstige Elektronen-Donoren haften, wie Amino- oder Alkoxy-Substituenten. Die oben beschriebenen cheletropen Alken-Eliminierungen aus Aziridinen zeichnen sich dadurch aus, daß neben dem Olefin ein energetisch günstiges, stabiles Fragment gebildet wird. Dagegen ist das Nitren 33 als eine Hochenergie-Zwischenstufe anzusehen und deshalb aus thermodynamischen Gründen der Weg C unwahrscheinlich.

Die experimentell ermittelten Ergebnisse stehen sowohl mit der Deutung als konzertierter Prozeß A als auch mit dem Stufenmechanismus B in gutem Einklang. Dennoch bevorzuge ich im vorliegenden Fall den Weg B: Thermische Retro-Carben-Spaltungen von 2,4-*endo,endo*-überbrückten Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten sind nicht ohne Präzedenz ^{19,24-26,51-53}. Auf S. 22f wird dieser Punkt in einem anderen Zusammenhang ausführlicher diskutiert. Energetisch begünstigt durch Freiwerden von Ringspannung und gleichzeitige Ausbildung einer CC-Doppelbindung, entsteht das Carben 34, das durch Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs weiterhin stabilisiert wird. Die von mir postulierte Carben-Zwischenstufe 34 ist als ein Analogon zu dem von Skell gefundenen Carben 32 anzusehen. Zwar fragmentiert letztgenannte Zwischenstufe mit nur geringer Stereoselektivität zu Blausäure und den entsprechenden Alkenen 25. Die Gasphasen-C₁-Insertion in die N-H-Bindung von Aziridinen führt in jedem Fall zum schwingungs-angeregten Carben 32, dem nach Ansicht der Autoren ⁵⁰ neben der cheletropen Eliminierung auch noch andere Zerfallswege offen stehen.

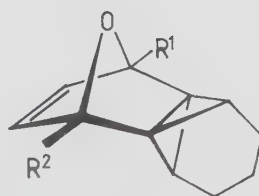
2.2. Pericyclische Reaktionen von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-hept-1(7)-en (5)

Die Möglichkeit, aus 1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (4a) mit starken, wenig nucleophilen Basen das Brückenkopf-olefin 5 als freies Teilchen zu erzeugen und mit geeigneten *cis*-konfigurierten 1,3-Dienen in [4+2]-Cycloadditionen abzufangen, hat sich als präparativ wertvoller Syntheseweg zu gespannten Kohlenwasserstoffen erwiesen ²²⁻²⁶.

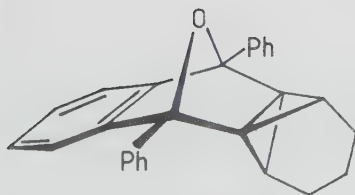
So konnten *Szeimies et al.* aus der Reaktion von 5 mit verschiedenen substituierten Anthracenen, Furanen und Spiro-[2,4]hepta-4,6-dien bereits die entsprechenden [4.1.1]- und [3.1.1]Propellane 36 sowie 37-39 in präparativ brauchbaren Ausbeuten isolieren ²².



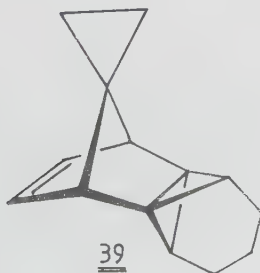
36



37



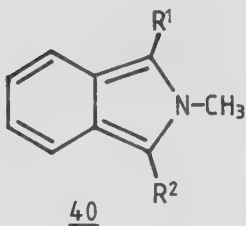
38



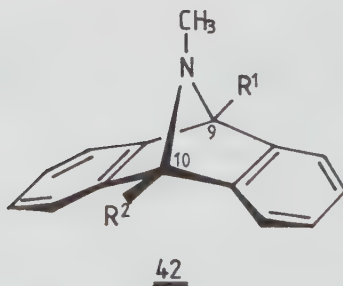
39

2.2.1. Umsetzung mit *N*-Methylisoindolen (40)

Seit Wittigs Entdeckung ⁵⁴ der *N*-Methylisoindole und ihrer Fähigkeit, mit elektronenarmen Alkenen Cycloadditionsreaktionen einzugehen, wurden diese Verbindungen in der Folgezeit in größerem Umfang präparativ genutzt ⁵⁵. Besonders die leicht zugänglichen Vertreter 40a-c haben sich als basenstabile und potente 1,3-Dienkomponenten bei Diels-Alder-Reaktionen erwiesen. So führte die Addition von 40 an 1,2-De-

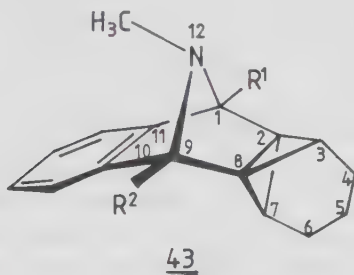


R^1, R^2 : siehe Tab. 5



hydrobenzol (41) in guten Ausbeuten zu den 9,10-Dihydroanthracen-Derivaten 42 ^{56,57}. Diese ließ sich selbst dann erreichen, wenn 41 aus Chlorbenzol mit starken metallorganischen Agenzien erzeugt wird ⁵⁷.

Die Bedingungen für die Bildung von Dehydrobenzol aus Chlorbenzol und von Tricyclohepten 5 aus 1-Chlortricyclo-[4.1.0.0^{2,7}]heptan (4a) sind sehr ähnlich. Zudem besteht eine ausgeprägte Verwandtschaft in der elektronischen Natur von 41 und 5. Aus dieser Überlegung folgt, daß die Isoindole 40 günstige Abfänger für 5 sein sollten, wobei die neue Substanzklasse der Aza[3.1.1]propellane 43 synthetisch zugänglich würde.



Wie bereits mitgeteilt ⁵⁸, gelang in der Tat die Synthese dieser Propellane aus dem Chlorid 4a mit LDA in Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart von 40a-c. Die Ausbeuten von 43a-c sind in Tab. 5 wiedergegeben.

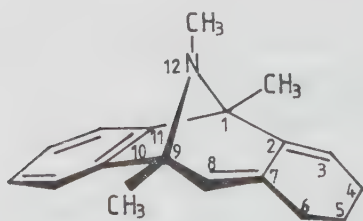
Tab. 5. Substituentenschlüssel für 40 und 43, sowie Ausbeuten an 43 bei der Reaktion von 5 mit 40 in THF bei -30°C

<u>40</u> , <u>43</u>	R ¹	R ²	Ausbeute (%)
<u>a</u>	H	H	25
<u>b</u>	H	CH ₃	61
<u>c</u>	CH ₃	CH ₃	53

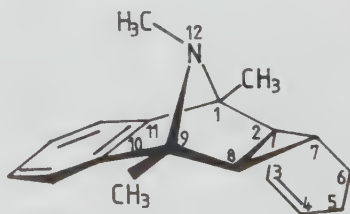
Die Verbindungen 43 erwiesen sich als empfindlich gegenüber Kontakt mit Luftsauerstoff und katalytischen Mengen elektrophiler Agenzien und ließen sich nur unter Stickstoffatmosphäre im Tiefkühlfach längere Zeit unzersetzt aufbewahren. Somit ist diese Substanzklasse ähnlich empfindlich wie die Oxa- und Carbo[3.1.1]propellane 37-39. Lediglich 43c war hinreichend stabil, um leicht für Folgeexperimente eingesetzt werden zu können. Vermutlich schirmen die Methylgruppen in 1- und 9-Position von 43c die "invertierten" Atome C-2 und C-6 so ab, daß weder Sauerstoff noch schwache Elektrophile diese Zentren angreifen können. Ähnliches wurde auch für die Furan-Addukte 37 beobachtet ^{26,59}.

2.2.1.1 Thermolyse des Aza[3.1.1]propellans 43c

Die Thermolyse des 1,2,3-Trimethylisoidindol-Addukts 43c in Hexadeuterobenzol im abgeschmolzenen Rohr bei 140°C lieferte ein Produktgemisch von 72% des Tropan-Derivats 44, 22% des Norcaren-Abkömmlings 45 und 6% einer Verbindung, deren Struktur unbekannt geblieben ist.

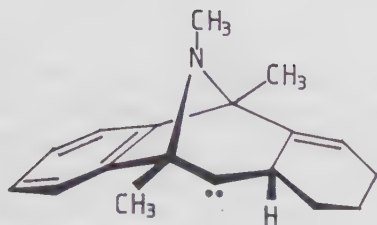


44

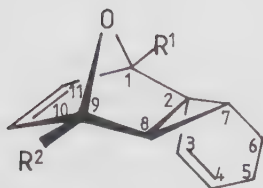


45

Die Hauptkomponente 44 sehe ich als thermisches Isomerisierungsprodukt von 43c an. Durch Brechen der zentralen Propellan-Bindung und einer Seitenbindung der Bicyclo-[1.1.0]butan-Einheit in 43c entsteht das Carben 46, welches



46



47

sich durch 1,2-Wasserstoff-Verschiebung zum 1,3-Dien 44 zu stabilisieren vermag. Reaktionen gleicher Art sind bekannt: Wie bereits bei der thermischen Zersetzung der Tricycloheptylaziridine 14 erwähnt, zerfallen auch die bisher bekannten [4.1.1]- und [3.1.1]Propellane mit Tricycloheptan- oder Tricyclohexan-Strukturelementen thermisch zu den analog gebauten 1,3-Dienen ^{24-26,51-53,59}.

Das Norcaren-Derivat 45 im Produktgemisch der Thermolyse stellt sehr wahrscheinlich das Ergebnis einer elektrophil katalysierten Umlagerung von 43c dar, wie sie ebenfalls bei den oben erwähnten [3.1.1]Propellanen beobachtet wurde ^{26,59}. Die Tatsache, daß sich die Oxa[3.1.1]propellane 37 mit Trimethylchlorsilan glatt zu den Norcarenen 47 isomerisieren lassen ⁵⁹, konnte präparativ auch bei der Aza-Verbindung 43c zur Reindarstellung von 45 genutzt werden.

Die Signale im ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum des auf diese Weise erhaltenen Materials stimmten in allen Einzelheiten mit denen überein, die in den Spektren des Thermolyse-Gemisches 45 zugeschrieben wurden.

Die Ansicht, daß 45 durch elektrophile Katalyse entstanden war, ließ sich durch ein zweites Experiment festigen: Wiederholte man die Thermolyse in einem zuvor sorgfältig gereinigten, mit Ammoniak-Gas gespülten und getrockneten NMR-Rohr, so entstanden nur noch Verbindung 44 und die nicht identifizierte Komponente im Verhältnis 4:1.

Die Strukturen der Verbindungen 44 und 45 gründen sich außer auf Massenspektrum und Verbrennungsanalyse hauptsächlich auf ihren ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren. Für die Annahme,

daß es sich bei der nicht identifizierten Komponente ebenfalls um ein Isomer der Summenformel $C_{18}H_{21}N$ handelt, spricht die Tatsache, daß die Verbrennungsanalyse eines durch Mikrodestillation gewonnenen 72:22:6-Gemisches an 44, 45 und der unbekannten Verbindung einen für die gemeinsame Summenformel zutreffenden Wert lieferte. Die relativen Abweichungen von den berechneten Daten für C, H und N lagen in allen Fällen unter 0.25%.

Das in beiden Experimenten unterschiedliche Verhältnis von Hauptprodukt 44 und unbekannter Komponente läßt sich so deuten, daß letztere Verbindung als thermisches Folgeprodukt von 44 angesehen werden kann. Da in unserer Arbeitsgruppe von anderer Seite die Produktpalette der Propellantthermolysen intensiv studiert wird, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf eine Untersuchung dieser Phänomene verzichtet.

2.2.1.2. NMR-Spektren der Aza[3.1.1]propellane 43

Die Konstitution der Propellane 43 ließ sich neben den analytischen Daten und den Infrarot- und Massenspektren besonders aus den 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren dieser Verbindungen ableiten, wie sie für 43c exemplarisch dargestellt sind. Bemerkenswert sind hier, wie auch schon bei den analogen Sauerstoff-Verbindungen 37 und 38²²⁻²⁶, die stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von $\delta = 65.7$ für C-3 und $\delta = 58.3$ für C-7.

Ähnliches gilt für die chemischen Verschiebungen der Protonen an diesen Kernen. Wie Abb. 1 zeigt, beträgt der Unterschied der chemischen Verschiebungen zwischen 7-H und 3-H in 43c 2.64 ppm (s. auch Tab. 6). Auch die Protonen der am Stickstoff haftenden Methylgruppe erscheinen mit $\delta = 1.58$ deutlich bei höherem Feld als dies für ein *N*-Methylpyrrolin zu erwarten wäre. So beobachtet man im Thermolyseprodukt 44 die entsprechende *N*-Methylgruppe bei $\delta = 2.11$. Betrachtet man ein Molekülmodell des Propellans 43, so wird das ungewöhnliche spektroskopische Verhalten sehr leicht erklärbar:

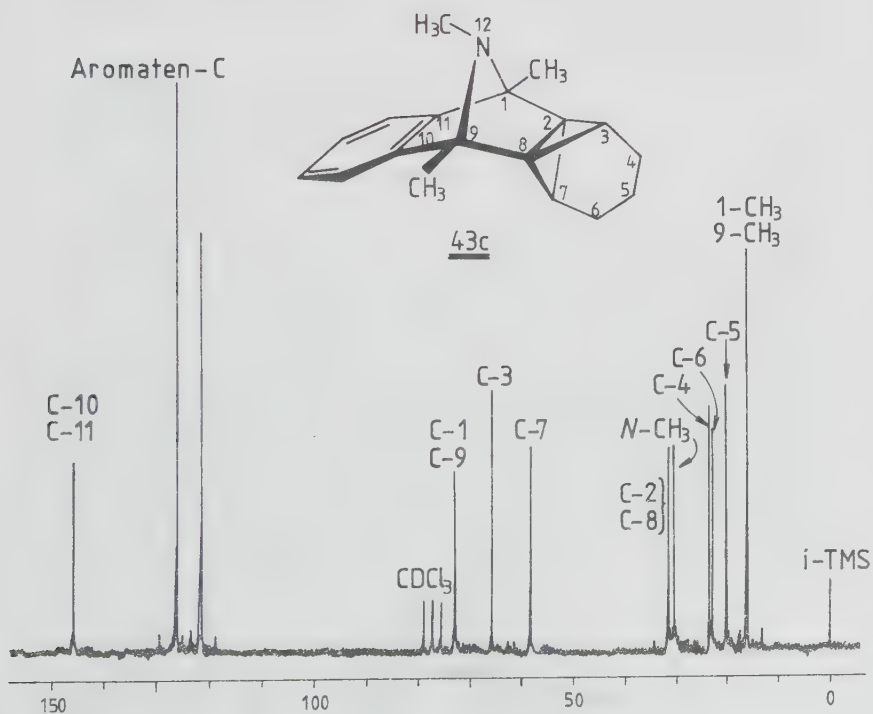
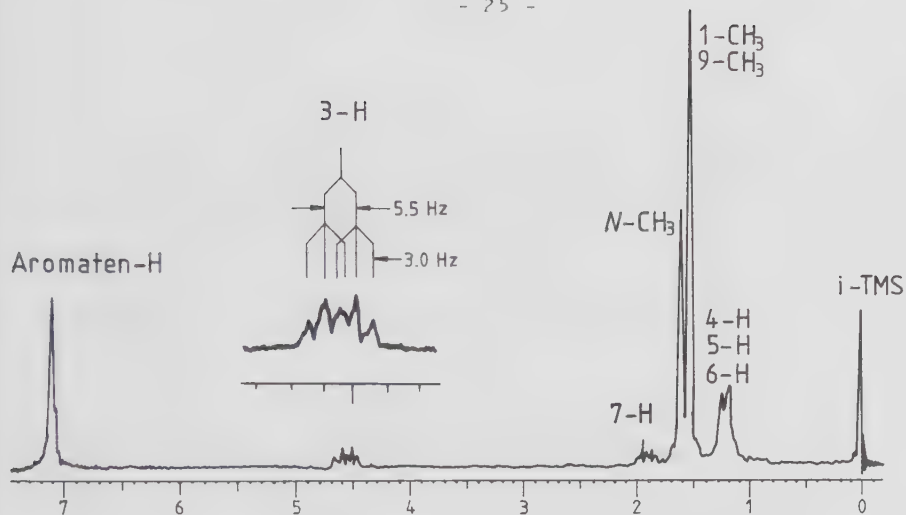


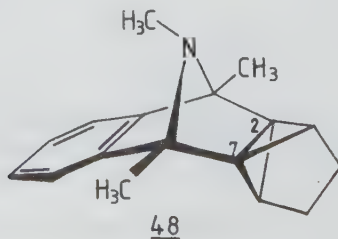
Abb.1. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren von 43c (in CDCl₃)

Die räumliche Nähe des 3-H zum Stickstoffatom in 43 zwingt dessen Substituenten auf die zu 3-H abgewandte Seite, wodurch die Methylprotonen über dem aromatischen Kern in dessen Hochfeldkegel ⁷ zu liegen kommen. Durch die Nähe des elektro-negativen Stickstoffs erfahren C-3 und 3-H in dieser Geo-metrie eine Entschirmung und somit die in Tab. 6 angegebenen Tieffeld-Shifts.

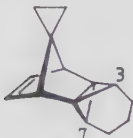
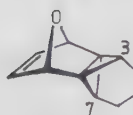
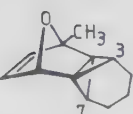
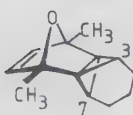
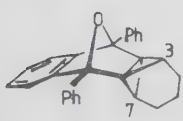
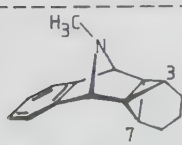
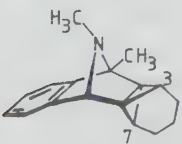
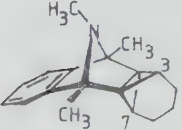
Wie bei den Oxa-propellanan 37 und 38 beobachtet man auch in den ¹H-NMR-Spektren von 43a-c eine relativ starke Aufspaltung der Signale für 3-H und 7-H (s. Abb. 1). Diese beruht auf einer Fernkopplung (W-Kopplung ⁷) zwischen diesen beiden Wasserstoffkernen, die einen Betrag von 5.5 Hz aufweist. Die Kopplung dieser Protonen mit den nachbarständigen Methylen-Wasserstoffatomen in der "Brücke" ist mit 3.0 Hz deutlich geringer.

Wie aus Tab. 6 weiterhin entnommen werden kann, er-reichen die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen von 3-H und 7-H bei den Aza[3.1.1]propellanan Rekordwerte bis zu 2.88 ppm für 43a. Betrachtet man die Differenzen der chemischen Verschiebungen von C-3 und C-7 in den ¹³C-NMR-Spektren von 43, so sind die Werte durchwegs kleiner als bei den Oxa-Verbindungen 37 und 38.

Daß den aus den NMR-Spektren ermittelten geometrischen Verhältnissen Realität zukommt, beweist die Röntgenstruktur-analyse des zu 43c nächst kleineren homologen Aza-propellans 48 ⁶⁰. Für dieses Modell wurde zusätzlich die Differenzelek-tronendichte bestimmt ⁶⁰. Dabei ergab sich, daß zwischen den Propellan-Zentralatomen C-2 und C-7 keine "Bindungselektronen-dichte" nachgewiesen werden konnte. Wie dieses Ergebnis zu



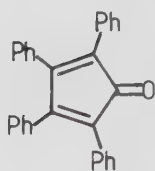
Tab. 6. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ -Werte) der 3- und 7-Positionen in den Propellananen 37-39 sowie 43 (in CDCl_3)

Verbindung	3-H	7-H	$\Delta\delta$ [ppm]	C-3	C-7	$\Delta\delta$ [ppm]
 <u>39</u>	4.58	3.37	1.21	65.4	63.1	2.3
 <u>37a</u>	4.06	3.49	0.57	71.9	63.1	8.8
 <u>37b</u>	4.20	3.54	0.66	71.8	62.8	9.0
 <u>37c</u>	4.17	3.57	0.60	71.4	62.3	9.1
 <u>38</u>	4.37	2.57	1.80	72.5	59.8	12.7
 <u>43a</u>	4.47	1.59	2.88	65.3	59.9	5.4
 <u>43b</u>	4.57	1.92	2.65	65.3	58.9	6.4
 <u>43c</u>	4.54	1.90	2.64	65.7	58.3	7.4

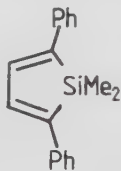
interpretieren ist, erscheint zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch unklar. In jedem Fall deutet das Resultat darauf hin, daß diese C-2-C-7-Propellanbindung nur schwach sein kann. Da der strukturelle Unterschied zwischen 48 und 43c in der Veränderung um eine Methylengruppe in der längsten Brücke des tricyclischen Skeletts keine gravierenden elektronischen Effekte erwarten läßt, ist anzunehmen, daß für die Bindung C-2-C-8 in 43 Analoges gilt.

2.2.2. Umsetzung mit weiteren cis-konfigurierten 1,3-Dienen

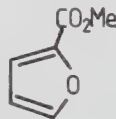
Auf der Suche nach weiteren 4π -Elektronen-Komponenten als Abfänger für das Brückenkopfolefin 5 wurden die cis-konfigurierten 1,3-Diene 49-52 eingesetzt, welche den Weg



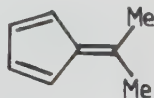
49



50



51d



52

zu neuen [3.1.1]Propellanen eröffnen sollten. Dies erschien recht aussichtsreich, zumal sich diese Verbindungen als erfolgreich bei Abfangreaktionen des 1,2-Dehydrobenzols erwiesen hatten^{29,61}.

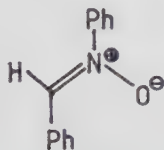
Leider haben sich meine Hoffnungen in keiner Weise erfüllt. Die Umsetzung von 4a mit den Dienen 49-52 unter Verwendung von LDA bei -30°C und von Kalium-*tert*-butylat bei Raumtemperatur als Base in THF erbrachte keinerlei Hinweise, die auf Bildung von [3.1.1]Propellanen hätten schließen lassen. In den meisten Fällen beobachtete man bei der Vermischung von Base und Abfänger Harzbildung. Zwar war nach Ablauf der Reaktionen die Chlorverbindung 4a jeweils ver-

braucht, in den Massenspektren der Rohprodukte fehlten die Molekülionen-Peaks jedoch vollständig. Auf eine detailliertere Untersuchung der entstandenen Reaktionsgemische, die hauptsächlich polymerer Natur waren, wurde deshalb verzichtet.

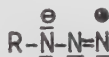
2.2.3. Umsetzung mit 1,3-Dipolen

Eine weitere Substanzklasse, die mit Olefinen Cycloadditionsreaktionen eingehen kann, stellen 1,3-Dipole dar. Alkene ⁶², Alkine ⁶³, Allene ⁶⁴ sowie reaktive Zwischenstufen, wie Arine ²⁴, Cycloalkyne ^{24,65} und Brückenkopf-olefine ⁶⁶⁻⁶⁸, konnten mit verschiedenen 1,3-Dipolen erfolgreich umgesetzt bzw. abgefangen werden.

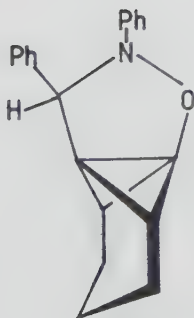
Es lag deshalb nahe zu untersuchen, ob auch das Tricyclohepten 5 mit Vertretern dieser Verbindungsklasse zur Reaktion befähigt ist. So sollte der Einsatz von *N*, α -Diphenylnitron 53b und der Azide 54 in der Reaktion mit 5



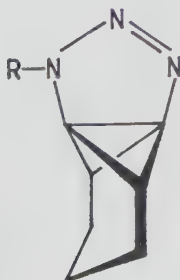
53b



54



55



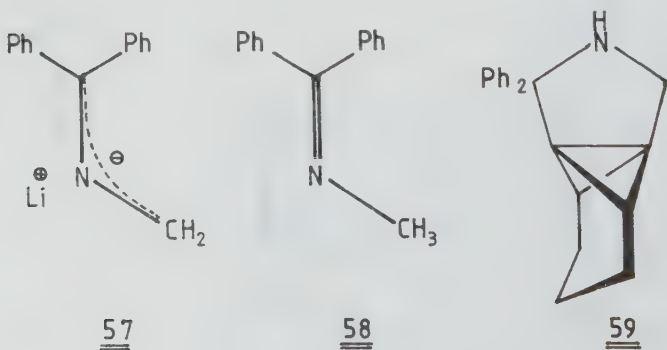
56

<u>54, 56</u>	R
<u>a</u>	Ph
<u>b</u>	SiMe ₃

zu den [3.1.1]Propellanen 55 und 56 führen. Da diesen Verbindungen vermutlich nur mäßige thermische Stabilität zugesprochen werden darf, mußte man auch mit dem Auftreten von Isomerisierungs- bzw. Folgeprodukten der Propellane 55 und 56 rechnen.

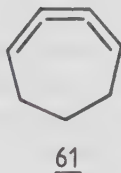
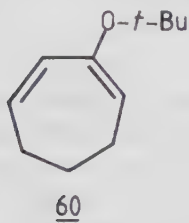
Nach Durchführung der Dehydrohalogenierung an 4a mit LDA bei -30°C und mit Kalium-*tert*-butylat bei Raumtemperatur bzw. 0°C in THF und in Gegenwart der Dipole 53b und 54 ergaben sich weder aus den ^1H -NMR- noch aus den Massenspektren der Rohöle Hinweise auf 55 und 56 oder etwaige Folgeprodukte. Diese negativen Ergebnisse lassen noch nicht den Schluß zu, daß die verwendeten 1,3-Dipole ungeeignete Abfänger für 5 darstellen. Zweifellos sind diese nicht stabil gegen die für die Chlorwasserstoff-Eliminierung aus 4a benötigten Basen LDA und Kalium-*tert*-butylat ⁶⁹⁻⁷¹. Da, wie weiter unten beschrieben, günstigere Reaktionsbedingungen für die Studien der Reaktion von 5 mit 1,3-Dipolen gefunden wurden, habe ich die durch starke Basen hervorgerufenen Nebenreaktionen der 1,3-Dipole nicht weiter untersucht.

Auf der Suche nach weiteren geeigneten Abfängern für 5 bot sich das Aza-allylanion 57 als 4π -Komponente an ⁷². Dieses Teilchen wird aus dem Imin 58 durch LDA erzeugt; es sollte deshalb im basischen Milieu bei Temperaturen unter 0°C wenigstens kurzzeitig beständig sein.



Das Ergebnis der Umsetzung von 58 mit LDA und dem Chlorid 4a bestätigte diese Erwartungen keineswegs. Man erhielt ausschließlich polymeres Material, in dessen Massenspektrum der Molekülionen-Peak des [3.1.1]Propellans 59 oder einer isomeren Verbindung ($m/e = 195$) nicht auftrat. Die Ursache für diesen Fehlschlag ist nicht leicht zu erkennen, zumal Aza[3.1.1]propellane synthetisierbar sind (siehe Kap. 2.2.1.).

Bei der Umsetzung des Chlorids 4a mit Kalium-*tert*-butylat in THF bei Raumtemperatur in Gegenwart von Trimethylsilylazid (54b) ließ sich nach wäßriger Aufarbeitung der Enolether 60 zu 50% als einzig definiertes Produkt isolieren. Das Auftreten dieser Verbindung war bereits bei



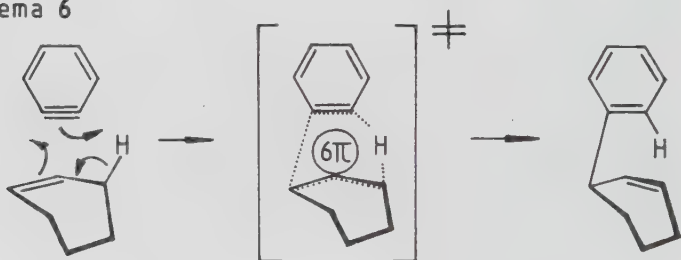
Versuchen beobachtet worden, in denen 5 aus 4a mit Kalium-*tert*-butylat bei ca. 25°C erzeugt wurde, und bei denen langsame Diene anwesend waren ^{73,74}.

Die Bildung dieses Ethers ist ein erster Hinweis für die bereits berichtete ⁷³ Umlagerung des Tricycloheptens 5 in das 1,2,3-Cycloheptatrien (61). Die mittlere CC-Doppelbindung dieses Cumulens ist hochreaktiv und vermag *tert*-Butanol zu addieren. Erzeugung und Eigenschaften von 61 werden in Kap. 2.3.2 näher ausgeführt.

2.2.4. Umsetzung mit Alkenen

Das 1,2-Dehydrobenzol ist befähigt, mit Olefinen, die in Allylstellung ein Wasserstoffatom tragen, eine En-Reaktion einzugehen, wie dies in Schema 6 für Cyclohexen formuliert ist ²⁹. Dieser Prozeß verläuft ebenfalls, wie die

Schema 6



Cycloadditionen, als konzertierte pericyclische Reaktion unter Beteiligung von 6 Elektronen. Sie benötigt jedoch im Vergleich zu anderen Reaktionen dieses Typs eine höhere Aktivierungsenergie und tritt daher oft nur in untergeordnetem Maße auf. Letzteres trifft besonders dann zu, wenn dem System weitere Möglichkeiten, wie Homo-Diels-Alder-Reaktionen, [2+2]-Cycloadditionen oder Polymerisation zur Verfügung stehen ^{29,77-80}.

Es galt nun zu untersuchen, inwieweit sich die mit dem Benz-in (41) gesammelten Erfahrungen auf das reaktive Brückenkopfolefin 5 übertragen lassen.



62



63

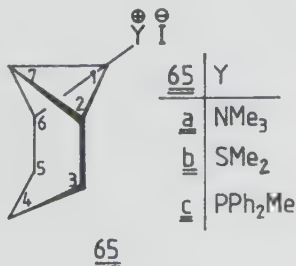
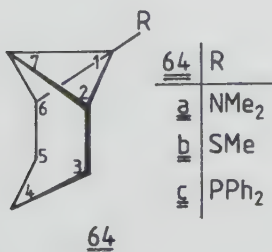
Zu diesem Zweck wurde 5 in Gegenwart von Cyclohexen (62) bzw. 1,3,5-Cycloheptatrien (63) mit LTMP in THF bei -30°C aus 4a erzeugt und die Reaktionsprodukte durch ^1H -NMR- und Massenspektrometrie untersucht. Obwohl beide Alkene mit 1,2-Dehydrobenzol En-Addukte lieferten ^{81,82}, ergaben sich mit Tricyclohepten 5 keinerlei Hinweise für den Ablauf einer solchen Reaktion. Als Rohprodukt beider Umsetzungen erhielt ich polymeres Material, in dessen Massenspektren die zu erwartenden Molekülionen-Peaks fehlten.

2.3. Alternative Wege zu Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en (5)

Die Erzeugung des Brückenkopfolefins 5 gelang bisher nur durch Halogenwasserstoff-Eliminierung aus den Halogeniden 4. Hierzu benutzte man starke Basen wie Alkyl- oder Aryllithiumverbindungen, Lithiumamide oder -allerdings bei erhöhten Temperaturen - auch Kalium-*tert*-butylat. Zahlreiche mögliche Reaktionspartner für 5 sind solchen Basen gegenüber nicht stabil. Um nun die Palette der Abfangprodukte von 5 zu erweitern, schien es nötig, nach neuen Wegen und milderen Reaktionsbedingungen für die Bildung des Brückenkopfolefins 5 zu suchen.

2.3.1. Modelle für die Hofmann-Eliminierung

Die Darstellung der 1-ständig heteroatom-substituierten Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane 64a-c war bekannt ^{20,41}.



Es lag deshalb nahe, diese Verbindungen durch Reaktion mit Methyljodid zu den entsprechenden "Onium"-Salzen 65 zu alkylieren. In der Tat ließen sich diese Verbindungen in praktisch quantitativer Ausbeute gewinnen, wenn man 64 mit überschüssigem Methyljodid bei Raumtemperatur reagieren ließ. Die Salze wurden durch Analyse und ihre spektroskopischen Daten charakterisiert. Auffallend in den ^1H -NMR-Spektren von 65 waren die starken Tieffeldverschiebungen, die das 7-ständige Proton in 64 bei der Methylierung zu 65 erfährt.

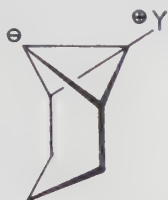
Tab. 7. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) von 7-H sowie 2- und 6-H einiger 1-substituierter Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptane (in CDCl_3)

Substituent		7-H	$\Delta\delta$ (ppm)	2-H 6-H	$\Delta\delta$ (ppm)
H	<u>2</u>	1.55		2.38	
Cl	<u>4a</u>	1.90		2.82	
NMe ₂ ^{a)}	<u>64a</u>	1.40		2.43	
NMe ₃ ⁺ I ⁻	<u>65a</u>	3.47	2.07	3.28	0.85
SMe	<u>64b</u>	1.78		2.55	
SMe ₂ ⁺ I ⁻	<u>65b</u>	3.30	1.52	3.50	0.95
PPh ₂	<u>64c</u>	1.72		2.28	
PPh ₂ Me ⁺ I ⁻	<u>65c</u>	3.82	2.10	2.84	0.56

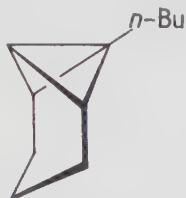
a) ohne Lösungsmittel

Die Tieffeldverschiebung dieser Wasserstoffatome läßt eine gesteigerte Acidität dieser Protonen und eventuell eine erfolgreiche β -Eliminierung erwarten.

Durch Behandlung von 65 mit einer starken, nucleophilen Base wie *n*-Butyllithium sollte zunächst das Betain 66 entstehen, das in Y und 5 zerfallen könnte. Liegt die



66



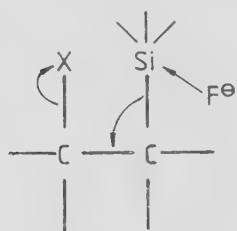
67

metallorganische Spezies im Überschuß vor, so sollte sich diese an 5 addieren. Nach wäßriger Aufarbeitung wäre 1-*n*-Butyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (67) als Reaktionsprodukt zu erwarten ¹⁸.

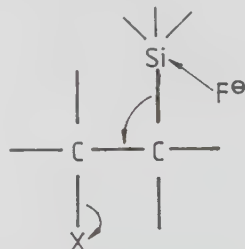
Das Experiment bestätigte diese Erwartungen in keiner Weise: Die Einwirkung von *n*-Butyllithium auf die Modelle 65 in Ether bei Raumtemperatur führte in allen Fällen zur Entalkylierung der Onium-Einheit in 65, wobei die Verbindungen 64a-c teilweise zurückgebildet wurden. Das Butyltricycloheptan 67 konnte weder in den ¹H-NMR- noch in den Massenspektren der jeweiligen Rohprodukte nachgewiesen werden. Damit ist sichergestellt, daß die Salze 65 zumindest bei Raumtemperatur keinen alternativen Reaktionsweg zum Brückenkopfolefin 5 eröffnen. Die Hofmann-Eliminierung stellt durchaus eine Methode zur Erzeugung von selbst stark gespannten Olefinen dar. Als Beispiel könnte man die Synthese des Cyclopropens aus Cyclopropyl-trimethylammoniumhydroxid nennen ^{83,84}. Versuche, mit dieser Methode aus geeigneten Vorstufen das Adamanten zu erhalten, sind jedoch gescheitert ⁸⁵.

2.3.2. Fluoridionen-induzierte Desilylierung

Seit einiger Zeit ist bekannt, daß Organosilane mit austrittsfähigen Gruppen X in β -Stellung zum Silicium durch Fluoridionen in Alkene überführt werden ⁸⁶⁻⁹¹. Diese Reaktion vollzieht sich nach dem in 68 dargestellten Chemismus.



68a



68b

Sie hat sich zur Synthese einfacher Alkene ⁸⁶, von Acetylenen ⁸⁸, aber auch von Cyclopropen-Derivaten ⁹² bewährt. Carbene ⁹³⁻⁹⁵, Allene ⁹⁶, Allenoxide ⁹⁷, Carbanionen ⁹⁸ und 1,3-Dipole ⁹⁹ sind ebenfalls auf diese Weise erhalten worden.

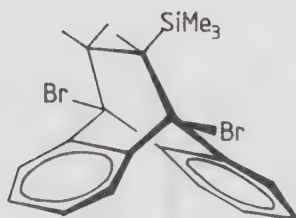
Das im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit spektakulärste Beispiel stellt sicher die Synthese des Brückenkopfolefins 69 dar, das von Chan und Massuda ⁶⁷ aus der Vorstufe 70 mit Kaliumfluorid (KF) in Dimethylsulfoxid (DMSO) bei 110°C als kurzlebige Zwischenstufe erzeugt und dessen Existenz durch Abfangreaktion zum Nitron-Addukt 71 sichergestellt wurde.

Die Triebkraft dieser unerwarteten Eliminierungsreaktion liegt in der Bindungsenergie der Silicium-Fluor-Bindung begründet, für die ein Wert von etwa 133 kcal/mol angegeben wird ^{100,101}. Die Bindungsenergie einer Silicium-Kohlenstoffbindung beträgt hingegen nur 66 kcal/mol ^{100,101}.

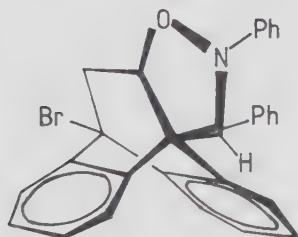
Die Nutzung dieser Eliminierungsmethode erschien mir für das Tricycloheptan-System besonders günstig, weil die meisten der üblichen Abfänger für 5 gegenüber Fluoridionen stabil sind. Auch gegenüber den Reaktionsprodukten, nämlich



69



70

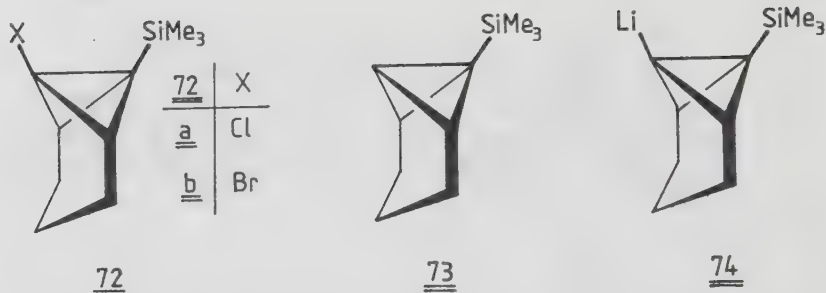


71

den Alkali-Halogeniden und dem Trimethylsilylfluorid, sollten die erwarteten Abfangprodukte von 5 nicht empfindlich sein.

2.3.2.1 Darstellung der Modellsubstanzen 72

Als logische Vorstufen zur Erzeugung des Brückenkopf-olefins 5 über die fluoridionen-induzierte Desilylierung kamen die Modelle 72a und 72b in Betracht. Beide Verbindungen ließen sich mühelos synthetisieren. Ausgehend vom Tricyclo-[4.1.0.^{02,7}]heptan (2) gelang die Einführung einer Silylgruppe unter Bildung von 73¹⁶. Zwar bewirkt der Trimethylsilyl-Rest in 73 eine im Vergleich zu 2 deutliche Minderung der kinetischen Acidität der 7-Position; die Einwirkung von *n*-Butyl-



lithium auf 73 in Ether lieferte nach einer Reaktionszeit von 5-8 Tagen eine ausreichende Menge an 74. Die Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonylchlorid bzw. -bromid erbrachte 72a bzw. 72b in Ausbeuten von 38% bzw. 45%. Die Konstitution folgt eindeutig aus den spektroskopischen Daten. In Abb. 2 sind die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren der Bromverbindung 72b dargestellt.

Die Reaktion von 72a und b mit KF oder Cäsiumfluorid (CsF) mußte in aprotischen Solvenzien durchgeführt werden, die diese Salze wenigstens teilweise lösen. Neben Acetonitril, Dimethylformamid (DMF) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) bot sich hier besonders Dimethylsulfoxid (DMSO) an, das sich neben THF ebenfalls für die Chlorwasserstoff-Eliminierung aus 4a durch Kalium-*tert*-butylat bewährt hatte. Neben den erfolgreichen Abfängern für 5, wie Anthracene, Furane und Isoindole erschienen mir auch solche 1,3-Diene und 1,3-Dipole chancenreich, die die Gegenwart starker Basen bei der Verwendung von 4a als Vorstufe für 5 nicht überstanden hatten. Deswegen versprach die Möglichkeit, die Reaktionstemperatur über einen weiten Bereich zu verändern, erfolgreiche Adduktbildungen auch mit trägen Abfängern.

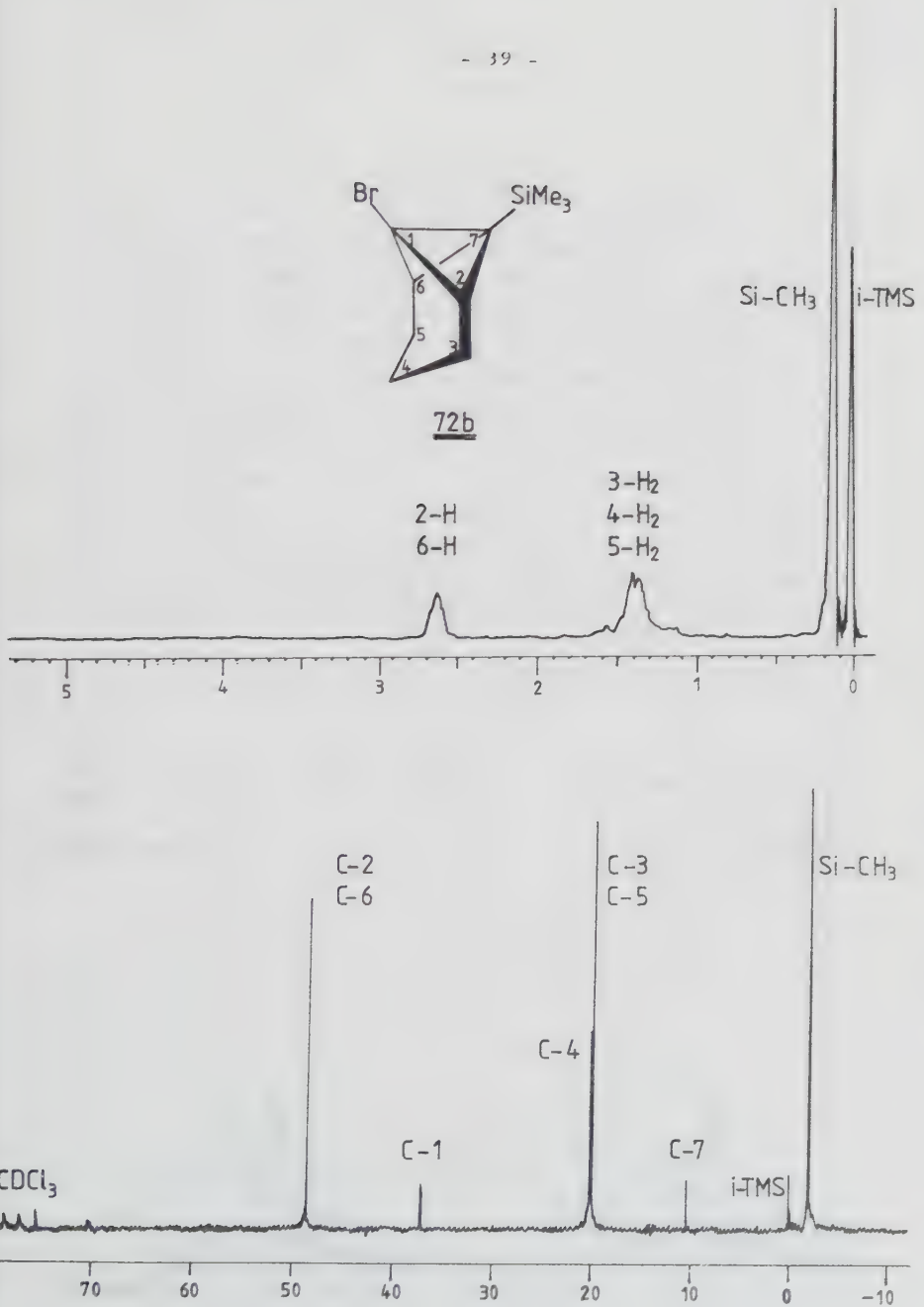
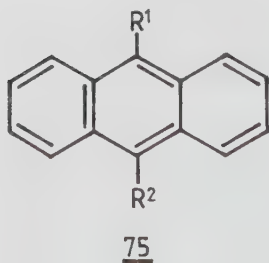


Abb.2. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren von **72b** (in CDCl_3)

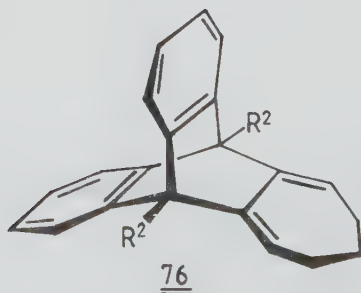
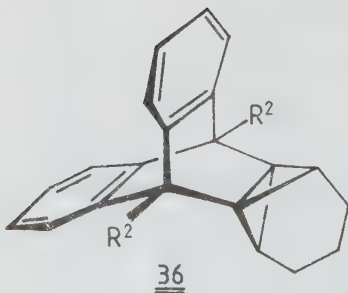
2.3.2.2. Umsetzung mit Anthracenen

Schon die erste Reaktion von 72b mit überschüssigem KF in DMSO bei 55°C ließ ein Problem erkennen, das diesem System eigen ist: KF löst sich in diesem Solvens nur wenig; die Konzentration an aktiven Fluoridionen in der Lösung ist sehr gering. Die Reaktion des Fluorids mit der Trimethylsilylgruppe in 72b läuft deshalb recht langsam ab. Je nach Vorbehandlung des KF wurden bei 55°C 24-48 Stunden benötigt, ehe mindestens 90-95% des Ausgangsmaterials 72b verbraucht waren.

In Gegenwart von jeweils vier Moläquivalenten Anthracen (75a) und 9-Methoxyanthracen (75c) ließen sich unter den oben genannten Reaktionsbedingungen in den ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte die [4.1.1]Propellane 36a und 36c nachweisen, die durch frühere Arbeiten bereits bekannt waren²².



<u>36, 75, 76</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
R ¹	H	H	H	OMe
R ²	H	Me	OMe	OMe



Die Addukte 36 waren allerdings nicht Hauptprodukt, sondern wurden jeweils von olefinischem Material begleitet, dem die Konstitution 76 zukommt. Die Anteile der Diene 76 ließen sich durch Erhöhung der Reaktionstemperatur stark vergrößern. Für Anthracen (75a) und 9-Methylantracen (75b) als Abfänger konnte man ab 80°C, für 9-Methoxyanthracen (75c) ab 100°C bei jeweils vierfachem Abfängerüberschuß in den ¹H-NMR-Spektren nur noch Signale der Diene 76 erkennen. Die ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelten Ausbeuten von 36 und 76 einiger solcher Reaktionen sind in Tab. 8 zusammengefaßt.

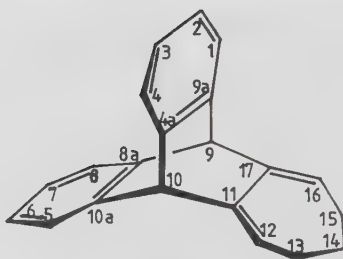
9,10-Dimethoxyanthracen (75d) wurde mit einem Überschuß des Bromids 72b und KF in DMSO bei 80°C zur Reaktion gebracht. Auch unter diesen Bedingungen ließ sich kein 36d ¹H-NMR-spektroskopisch erkennen. 76d war das einzige Reaktionsprodukt und fiel zu 63% an.

Tab. 8. ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte Ausbeuten an 36 und 76 bei der Reaktion von 72b mit KF in DMSO in Gegenwart von 4 Moläquivalenten 75 bei 55°C und 80°C und 24 h Reaktion

Temp. (°C)	Anthracen <u>75</u>	Umsatz <u>72b</u> (%)	Produkte	Ausbeute ^{a)} (%)	<u>36</u> : <u>76</u>
55	<u>a</u>	82	<u>36a</u> + <u>76a</u>	55	25 : 75
55	<u>c</u>	85	<u>36c</u> + <u>76c</u>	77	35 : 65
80	<u>a</u>	100	<u>76a</u>	53	---
80	<u>b</u>	100	<u>76b</u>	48	---
80	<u>c</u>	100	<u>36c</u> + <u>76c</u>	100	28 : 72

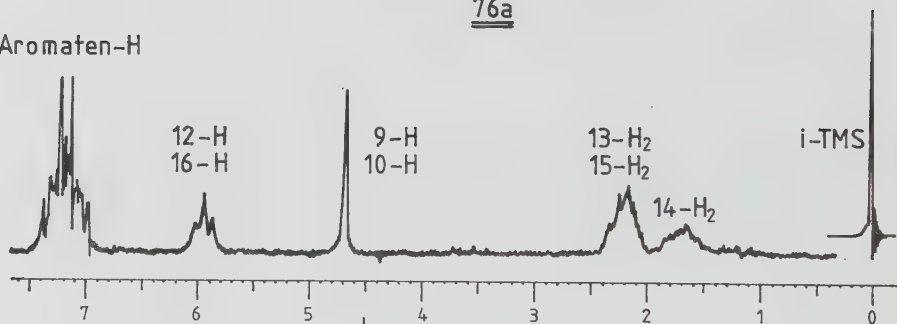
a) bezogen auf verbrauchtes 72b

Die Konstitutionssicherung der Diene 76 gründet sich wieder auf die analytischen und spektroskopischen Daten. In Abb. 3 sind das ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum von 76a dargestellt. Linienzahl und spektrale Parameter lassen keinen Zweifel an der Struktur aufkommen.



76a

Aromaten-H



Aromaten-C

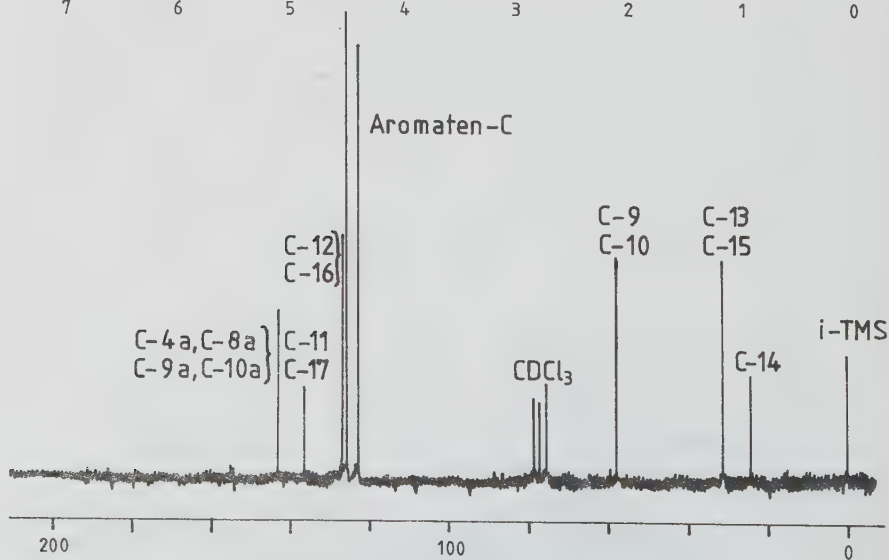


Abb.3. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren von 76a (in CDCl_3)

2.3.2.2.1 Mechanistische Wege zu den Dienen 76

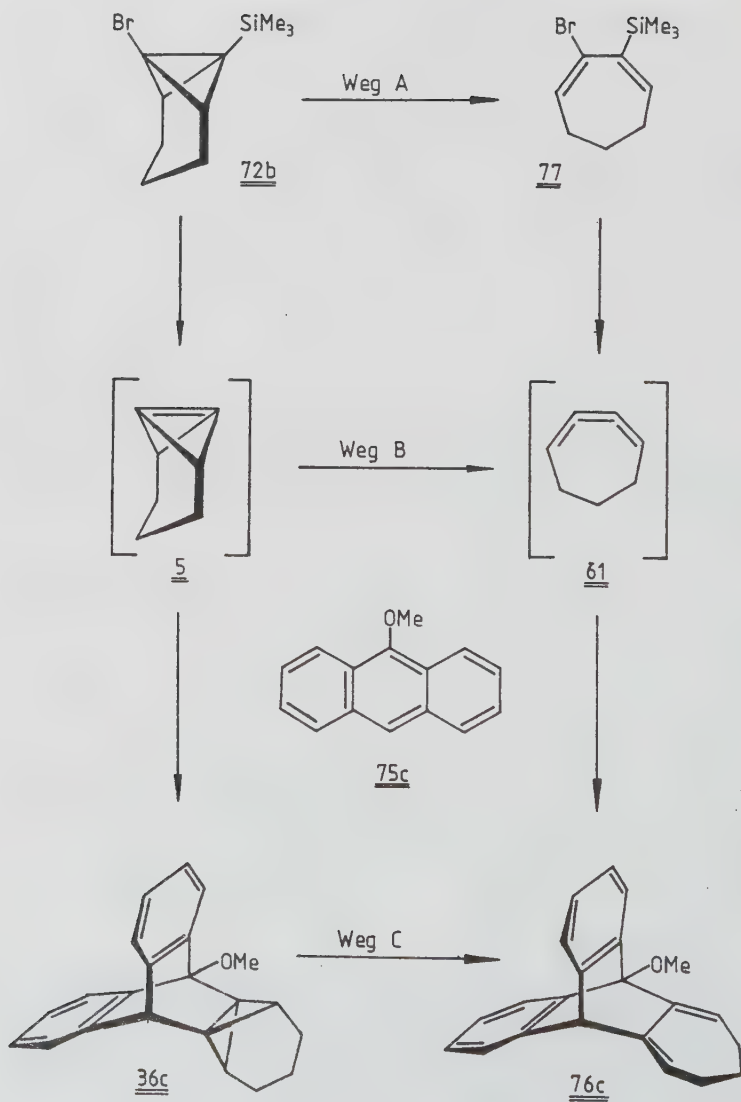
Die Bildung der Propellane 36 bei der Entsilylierung von 72b mit KF in Gegenwart der Anthracene 75 in DMSO ist ein sicheres Indiz dafür, daß das reaktive Olefin 5 zumindest teilweise entstanden sein muß. Damit ist 5 außer über die Halogenide 4a-c auch über 72b zugänglich. Die fluoridionen-induzierte Eliminierung von β -Halogensilanen stellt damit eine potente Methode zur Erzeugung hochreaktiver Olefine dar. Insoweit erweitert und festigt dieses Resultat die Kenntnis über dieses neuartige Eliminierungsverfahren. Vom präparativen Standpunkt aus muß das gleichzeitige Auftreten der Diene 76 als "Schönheitsfehler" dieser Methode bezeichnet werden, wenn man sich Propellan-Synthesen zum Ziel gesetzt hat. Dies gilt um so mehr, als die Verbindungen 76 nicht unbedeutende Nebenprodukte, sondern den Hauptanteil darstellen. Deshalb wird die Frage nach dem Bildungsmechanismus dieser Diene zu einem zentralen Problem.

Die Isomerisierung des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems zum 1,3-Dien ist eine häufig beobachtete Reaktion, die sowohl thermisch als auch durch elektrophile Katalysatoren bewirkt werden kann ^{37,38,102-104}. Da die 1,3-Dien-Untereinheit in 76 zweifellos dem Bicyclo[1.1.0]butan-Teil in 72b entstammt, lassen sich für die Bildung von 76 drei unterschiedliche Mechanismen diskutieren, die in Schema 7 für die Reaktion von 72b mit 9-Methoxyanthracen (75c) einander gegenübergestellt sind. Diese Mechanismen unterscheiden sich im Zeitpunkt der Bicyclobutan-Butadien-Isomerisierung:

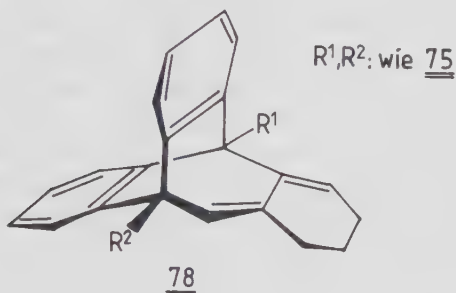
a) Mechanismus C

Beim Weg C bildet sich aus dem Brückenkopfolefin 5 und dem Abfänger das Propellan 36, das unter den Bedingungen der Reaktion teilweise oder vollständig in das Dien 76 umlagert. Die Isomerisierung könnte rein thermisch oder katalytisch

Schema 7



ablaufen. Die thermische Umlagerung 36 + 76 muß allerdings sofort aus zwei Gründen verworfen werden: Propellane vom Typ 36 sind im hier verwendeten Temperaturbereich bis 100°C stabil ⁵². Die bei 160°C einsetzende Thermolyse von 36 führt nicht zu 76 sondern zum Dien 78 ^{26,51,52}. Reichhaltiges



experimentelles Material zur katalytischen Umwandlung der Propellane ^{24-26,51,53,59} räumt dem Prozeß 36 + 76 ebenfalls nur eine minimale Chance ein. Bisher entstanden Diene vom Typ 76 in geringen Ausbeuten nur bei der Einwirkung von Schwermetallsalzen auf 36 ^{26,51,59}. Letzte Klärung erbrachten die folgenden Experimente:

Führte man die Umsetzung von 72b mit KF in DMSO und mit Anthracen (75a) in Gegenwart des Propellans 36c bei 55°C durch, so ließen sich im Endprodukt-Gemisch neben 36a und 76a 92% des eingesetzten Propellans 36c nachweisen. Anzeichen für 76c waren nicht zu erkennen. Das Kontrollexperiment lieferte das nämliche Resultat: Das Rohprodukt der Umsetzung von 72b mit KF in DMSO und 75c unter Zusatz von 36a enthielt neben 36c und 76c noch 94% des eingesetzten Propellans 36a. Auch hier ließ sich kein Dien 76a erkennen.

Damit ist sichergestellt, daß die [4.1.1]Propellane 36 unter den Bedingungen der fluoridionen-induzierten Desilylierung des Bromids 72b nicht zu den Dienen 76 isomerisieren.

b) Mechanismus A

Eine zweite Möglichkeit, das Auftreten von 76 zu erklären, besteht in der Annahme, daß die Entsilylierung von 72b zu 5 mit einer katalysierten Umlagerung von 72b zum Cycloheptadien-Derivat 77 konkurriert. 77 könnte dann mit Fluoridionen eine β -Eliminierung zum 1,2,3-Cycloheptatrien (61) eingehen, welches von überschüssigem Anthracen 75 in einer Diels-Alder-Reaktion abgefangen werden kann und das Addukt 76 ausbildet. Die mittlere CC-Doppelbindung in 61 ist nämlich "pyramidalisiert"; sie sollte erhöhte Reaktivität gegenüber 1,3-Dienen aufweisen. Auch diese mechanistische Vorstellung läßt sich widerlegen: Sowohl die Umsetzung von 72b mit Kaliumbromid in DMSO bei 80-90°C als auch mit Dichlorotriphenylphosphinpalladium(II)benzonitril, einem Komplex, der bereits erfolgreich für Bicyclobutan-Isomerisierungen verwendet wurde ^{51,59}, in Deuteriochloroform bei 40°C erbrachte nach 24-stündiger Reaktionszeit keinerlei Anzeichen für eine Isomerisierung von 72b zu 77. 72b ist beiden Reagenzien gegenüber stabil.

Allgemein wurde die Erfahrung gemacht, daß die Brückenkopf-Halogenierung und besonders die -Silylierung das Bicyclobutan-System gegenüber elektrophilen Katalysatoren unempfindlich macht ^{16,26,41}. Die Bildung der Diene 76 über Weg A scheidet somit aus. Eine weitere denkbare Variante dieser Route ist nicht ernstlich in Betracht zu ziehen: Falls ein Katalysator für die rasche Einstellung eines Gleichgewichts zwischen 72b und 77 sorgt und dabei viel 72b neben wenig 77 vorliegt, würde unter der Voraussetzung, daß 77 rascher als 72b entsilyliert wird, das Addukt 76 über den Weg 77 + 61 gebildet werden können, ohne daß sich 77 zu einer sichtbaren Konzentration aufbaut. Die Annahme, daß das Gleichgewicht auf der Seite von 72b liegt, muß jedoch als falsch angesehen werden: Setzt man für die Ringspannung der Bicyclobutan-Einheit in 72b einen Wert von 66 kcal/mol ¹⁰⁵

an und geht davon aus, daß die Inkremente der Kohlenstoff-Brom- und der Kohlenstoff-Silicium-Bindung in 72b und 77 annähernd gleich sind, dann sollte bei der Isomerisierung 72b → 77 ein Mindestenergiebetrag von ca. 20 kcal/mol frei werden³⁷. Das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Isomeren liegt also praktisch vollständig bei 77.

Eindeutig ausgeschlossen wird der Weg A durch die in Kap. 2.3.2.2.3. beschriebenen Konkurrenzexperimente: Das Verhältnis der Addukte 36 und 76 sollte unabhängig von der eingesetzten Menge an Abfänger 75 konstant sein, wenn die Addukte 76 über Weg A gebildet werden. Die experimentellen Befunde schließen dies jedoch aus.

c) Mechanismus B

Als dritte Möglichkeit bleibt der Weg B in Schema 7: Dem durch Entsilylierung entstandenen Tricyclohepten 5 stehen in Gegenwart von Abfängermolekülen zwei Reaktionsmöglichkeiten offen: Einerseits vermag 5 mit 75 Diels-Alder-Cycloadditionen einzugehen und die Propellane 36 zu bilden, andererseits kann es in einer exothermen Reaktion zum 1,2,3-Cycloheptatrien (61) isomerisieren, das mit 75 die Addukte 76 liefert. Bei diesem Mechanismus tritt die Reaktionsverzweigung bei der Zwischenstufe 5 auf. Diese kann in zwei miteinander konkurrierenden Prozessen abreagieren: In einer unimolekularen Umlagerung (5→61) und über einen bimolekularen Weg (5→36). Bei diesem Reaktionsmuster muß das Produktverhältnis 36:76 von der Konzentration an 75 abhängig sein. Dieser Punkt wird im Abschnitt 2.3.2.2.3. behandelt. Unimolekulare Umlagerungen zeigen häufig eine deutlich stärkere Temperaturabhängigkeit als Cycloadditionsreaktionen. Durch Veränderung der Reaktionstemperaturen sollte sich im vorliegenden Fall also das 36:76-Verhältnis variieren lassen.

2.3.2.2.2. Variation der Reaktionstemperatur

Durch Veränderung der Reaktionstemperatur der Entsilylierungs-Reaktion mit jeweils konstantem Verhältnis von 4:1 für 75c:72b ließ sich zeigen, daß mit steigender Temperatur der Anteil an Cycloheptatrien-Addukt 76c auf Kosten des Propellans 36c zunimmt. Die experimentell ermittelten Werte finden sich in Tab. 9 zusammengestellt. Da die Erzeugung des Brückenkopfolefins 5 aus 72b bei Temperaturen unter 50°C relativ langsam erfolgt, wurde für die Reaktion bei Raumtemperatur das reaktivere Cäsiumfluorid (CsF) als Fluoridionen-Quelle verwendet. Das in Tab. 9 sichtbare Resultat entspricht, wie schon im vorangehenden Kapitel angedeutet, der Vorhersage und steht mit Mechanismus B (Schema 7) im Einklang.

Tab. 9. ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte Ausbeuten an 36c und 76c der Reaktion von 72b mit Alkalifluorid in DMSO in Gegenwart von 4 Moläquiv. 75c in Abh. von der Temperatur

Fluorid	Temp. ^{a)} (°C)	Umsatz <u>72b</u> (%)	Ausbeute (%) ^{b)} <u>36c</u> + <u>76c</u>	Verhältnis <u>36c</u> : <u>76c</u>
CsF	25	100	84	67 : 33
KF	55	85	77	35 : 65
KF	80	100	100	28 : 72

a) ±1°C; b) bezüglich umgesetztem 72b

2.3.2.2.3 Variation der Abfängerkonzentration

Ein ähnliches Ergebnis beobachtet man bei der Durchführung der Reaktion von 72b mit KF in DMSO bei konstanter Temperatur aber unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen an 9-Methoxyanthracen (75c). Diese Ergebnisse sind in Tab. 10 zusammengestellt.

Tab. 10. ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmte Eduktverhältnisse 75c:72b und Produktverhältnisse 36c:76c der Reaktion von 72b mit KF und 75c in DMSO bei $54.0^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ nach 24 h

Edukte	<u>75c</u> : <u>72b</u>	Produkte	<u>36c</u> : <u>76c</u>
	1.1 : 1		10 : 90
	2.0 : 1		17 : 83
	3.0 : 1		22 : 78
	4.0 : 1		32 : 68

Wie aus den ermittelten Daten entnommen werden kann, hat eine Zunahme der Konzentration des Abfängers 75c ein Anwachsen des Propellan-Anteils 36c zur Folge, während die Ausbeute an Dien 76c gleichzeitig zurückgeht. Neben diesem Ergebnis, das wieder voll im Einklang mit Weg B in Schema 7 steht, bietet sich hier die Möglichkeit an, die Abhängigkeit des Produktverhältnisses von der Abfängerkonzentration noch genauer zu durchleuchten:

Da sich im Temperaturbereich von $25-100^\circ\text{C}$ die Alkalifluoride KF und CsF nur mäßig lösen, bewirkt die geringe Fluoridionen-Konzentration, daß die Eliminierung zu 5 recht träge abläuft. Die Stationärkonzentration an 5 sollte somit äußerst gering sein. Durch die Ermittlung der Abhängigkeit des Adduktverhältnisses 36c : 76c von der Abfängerkonzentration 75c läßt sich eine experimentelle Stütze für Mechanismus B erarbeiten, der in Schema 8, mit kinetischen Größen versehen, in geraffter Form nochmals dargestellt wird.

Schema 8



Für die Bildungsgeschwindigkeiten von 36c, 76c und 61 gelten die Gleichungen 1-3:

$$\text{Gl. 1} \quad \frac{d[\underline{36c}]}{dt} = k_2[\underline{5}][\underline{75c}]$$

$$\text{Gl. 2} \quad \frac{d[\underline{76c}]}{dt} = k_3[\underline{61}][\underline{75c}]$$

$$\text{Gl. 3} \quad \frac{d[\underline{61}]}{dt} = k_1[\underline{5}] - k_3[\underline{61}][\underline{75c}]$$

Da sich 61 als reaktive Zwischenstufe nicht anreichert, kann deren Konzentration als quasi-stationär angesehen werden. Die zeitliche Änderung von [61] (Gl. 3) darf somit nach dem *Bodenstein-Prinzip* zu null gesetzt werden, was zu Gl. 4 führt:

$$\text{Gl. 4} \quad k_1[\underline{5}] = k_3[\underline{61}][\underline{75c}]$$

Substitution in Gleichung 2 ergibt Gleichung 5:

$$\text{Gl. 5} \quad \frac{d[\underline{76c}]}{dt} = k_1[\underline{5}]$$

Division von Gleichung 1 durch Gleichung 5 liefert in differentieller Form (Gl. 6) eine Beziehung zwischen den meßbaren Größen [36c], [76c] und der Abfängerkonzentration [75c].

$$\text{Gl. 6} \quad \frac{d[\underline{36c}]}{d[\underline{76c}]} = (k_2/k_1)[\underline{75c}]$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung gestaltet sich durchsichtig und einfach für den Spezialfall, daß die Diels-Alder-Abfangversuche in Gegenwart eines großen Überschusses an 1,3-Dien 75c durchgeführt werden. Unter den Bedingungen der *pseudo*-ersten Ordnung darf die Momentankonzentration [75c] in Gleichung 6 als konstante Größe betrachtet werden. Auf diese Weise wird eine einfache mathematische Behandlung möglich. Integration von Gleichung 6 zwischen den Grenzen der Adduktkonzentrationen [36c] = [76c] = 0 zum Zeitpunkt $t = 0$ und [36c]_E bzw. [76c]_E am Endpunkt der Reaktion liefert Gleichung 7:

$$\text{Gl. 7} \quad \frac{[\underline{36c}]_E}{[\underline{76c}]_E} = \frac{k_2}{k_1} [\underline{75c}]_0$$

Diese stellt eine lineare Beziehung zwischen dem Adduktverhältnis [Propellan 36c]:[Dien 76c] und der eingesetzten Konzentration des 9-Methoxyanthracens [75c]₀ dar.

Zur Überprüfung dieses Zusammenhanges wurde das Bromid 72b mit KF in DMSO zur Reaktion gebracht, wobei die Mengen an 9-Methoxyanthracen (75c) zwischen 5 und 20 Moläquivalenten (bezogen auf 72b) variiert wurden. Diese Ergebnisse finden sich in Tab. 11 zusammengestellt. In Abb. 4 ist das Verhältnis [36c]_E: [76c]_E auf der Ordinate gegen die Abfängerkonzentration an 9-Methoxyanthracen [75c] (Abszisse) aufgetragen. Die lineare Beziehung ist unter Berücksichtigung des Meßfehlers, der durch die ¹H-NMR-Integration vorgegeben ist und etwa 10% betragen dürfte, gut erfüllt. Der Korrelationskoeffizient beträgt 0.98.

Diskussion

Die experimentellen Befunde bezüglich der Stabilität der Addukte 36 unter den Reaktionsbedingungen der Bildung der 1,2,3-Cycloheptatrien-Addukte 76 und der Abhängigkeit

Tab. 11. ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelte $[\underline{36c}]_E : [\underline{76c}]_E$ -Verhältnisse der Reaktion von $\underline{72b}$ mit KF in DMSO und $\underline{75c}$ bei $55.3^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ nach 24-stündiger Reaktionszeit

$[\underline{75c}]_0$ (mol/l)	$[\underline{36c}]_E : [\underline{76c}]_E$
0.204	0.60 ± 0.05
0.408	0.96 ± 0.08
0.510	1.14 ± 0.02
0.612	1.20 ± 0.02
0.714	1.33 ± 0.11
0.816	1.43 ± 0.06

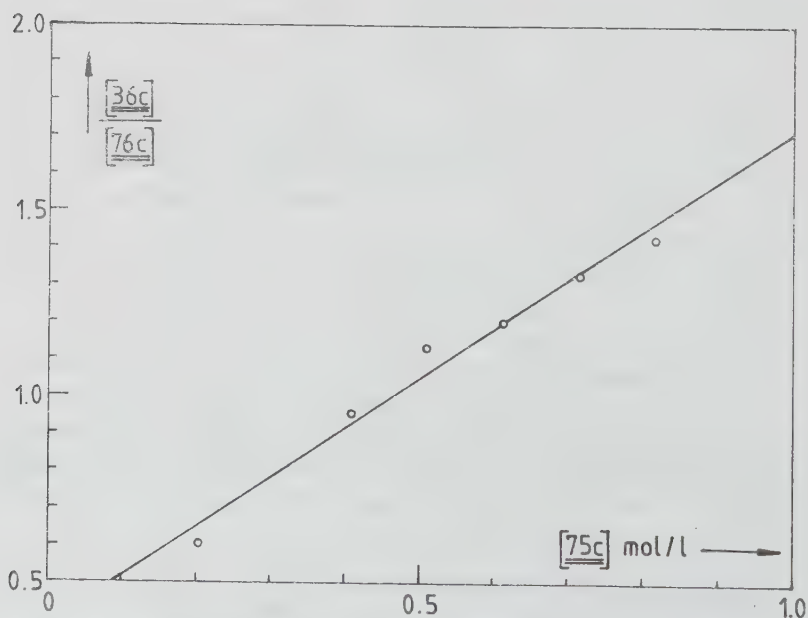


Abb.4. Grafische Darstellung der in Tab.11 wiedergegebenen Werte

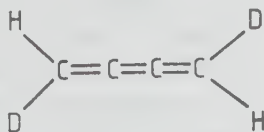
des Produktverhältnisses 36:76 von der Konzentration an Anthracen 75 schließen die Mechanismen A und C in Schema 7 sicher aus und stützen Prozeß B. Das Kernstück dieses Reaktionsweges ist zweifellos die Isomerisierung des Tricycloheptens 5 in das 1,2,3-Cycloheptatrien (61).

Auf S. 47 wurde hervorgehoben, daß der Enthalpie-Unterschied zwischen dem Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (2) und dem 1,3-Cycloheptadien, also zwischen den Gerüstmolekeln der reaktiven Olefine 5 und 61, jedoch ohne den gespannten Alken-Teil, ca. 20 kcal/mol betragen sollte. Allein aufgrund dieser Betrachtung müßte die Isomerisierung von 5 nach 61 deutlich exotherm ausfallen. Warum, so könnte man fragen, läßt sich 5 dann überhaupt abfangen? Warum lagert dieses Teilchen nicht spontan zu 61 um? Die synchrone Isomerisierung 5→61 über einen "least-motion"-Weg stellt einen [σ_{2s}, σ_{2a}]-Prozeß dar, der nach den Regeln von Woodward und Hoffmann ³⁹ energetisch ungünstig ist. Das Tricyclohepten 5 und verwandte 2,4-überbrückte Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Derivate verdanken ihre Existenz also einer "Symmetrie-Barriere", die sie vor der Isomerisierung zu den entsprechenden 1,2,3-Butatrien-Derivaten schützt.

Eine solche Schwelle ließe sich nachweisen, wenn es gelänge, geeignete Vorstufen für die Erzeugung des Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-ens zu synthetisieren. Die "orbitalsymmetrielerlaubte" Umwandlung eines geeignet substituierten Modells, etwa von 79, sollte in einer [σ_{2s}, σ_{2a}]-Reaktion zum Butatrien 80 führen. Für diese Umlagerung könnte die Energieschwelle so niedrig sein, daß Abfangreaktionen von 79 nicht mehr möglich sind.



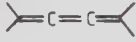
79



80

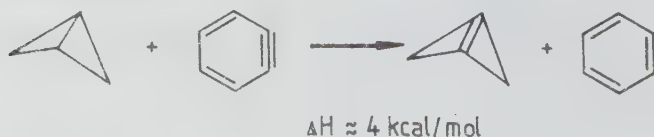
Während die Enthalpie-Differenz zwischen Tricycloheptan 2 und 1,3-Cycloheptadien mit ca. 20 kcal/mol ³⁷ recht zuverlässig angegeben werden kann, ist es weitaus schwieriger, den Enthalpie-Unterschied zwischen 5 und 61 auch nur grob abzuschätzen. *Ab initio*-Rechnungen von Pople und Hehre ¹⁰⁶ mit der 4-31G-Basis an Butadien, Bicyclobutan, 1,2,3-Butatrien und Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en, deren Energien in Tab. 12 zusammengestellt sind, tragen wenig zur Klärung bei.

Tab. 12. Gesamtenergien (in Hartree) von *cis*-Butadien, Bicyclobutan, Butatrien und Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en nach *ab initio*-Rechnungen mit der 4-31G-Basis

	- 154.69218		- 153.47496
	- 154.65870		- 153.30346
Δ	- 0.03348	Δ	- 0.17036
	ca. 21.0 kcal/mol		ca. 106.9 kcal/mol

Während die errechnete Energiedifferenz zwischen Bicyclobutan und Butadien mit $\Delta\Delta H = 21.0$ kcal/mol von vernünftiger Größenordnung ist (experimentell für *trans*-Butadien: $\Delta\Delta H = 25.6$ kcal/mol ¹⁰⁷), erscheint die Differenz zwischen Bicyclobutan und Butatrien mit 106.9 kcal/mol viel zu groß.

Zu etwas realistischeren Werten führt die folgende Betrachtung: Nach theoretischen Untersuchungen von H.-U. Wagner ¹⁰⁸ verläuft die isodesmische Reaktion:



nahezu thermoneutral. Die Extraspannung im Bicyclobuten sollte demnach nicht viel größer sein als jene im 1,2-Dehydrobenzol. Für den letzten Wert existiert aber eine Abschätzung mit einem Betrag von 63 kcal/mol¹⁰⁹. Die Extraspannung von 5 sollte daher ebenfalls ca. 65 kcal/mol betragen. Als Modell für die Spannung im 1,2,3-Cycloheptatrien (61) soll das Cycloheptin dienen, dessen Spannungsenergie zu ca. 20 kcal/mol abgeschätzt wurde¹¹⁰. In grober Näherung läßt sich demnach annehmen, daß bei der Isomerisierung 5→61 neben den bereits erwähnten 20 kcal/mol für die Gerüstumlagerung zusätzliche (65-20) = 45 kcal/mol an Spannungsenergie frei werden. Dieser große Betrag macht verständlich, daß die "verbotene" Isomerisierung 5→61 unter milderer Bedingungen abläuft als die von Tricycloheptan 2 zum 1,3-Cycloheptadien und schon bei Raumtemperatur beobachtet werden kann. Diese Aussage hätte selbst dann noch Gültigkeit, wenn der Fehler der oben angegebenen Energieabschätzung 50% betrüge.

Wenn meine mechanistischen Untersuchungen auch keinerlei Zweifel am Durchlaufen des 1,2,3-Cycloheptatriens zulassen, so liefern sie doch keine Erkenntnis, wie sich die Umlagerung 5→61 im Detail vollzieht. Hier läßt sich nur mutmaßen. Denkbare Zwischenstufen auf diesem Weg sind das Diradikal 81 oder das Carben 82. Es ist jedoch ungeklärt, ob 81 oder 82



81

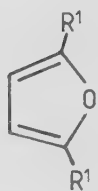


82

tatsächlich lokale Energie-Minima darstellen. Beispiele für die Cyclopropen-Vinylcarben-Umlagerung, zu denen man die Umwandlung 5→82 zählen kann, sind durchaus bekannt¹¹¹. Bei der Entsilylierung von 72b wurden aber niemals Produkte beobachtet, bei denen 81 oder 82 abgefangen worden wären. Eine rasche Umlagerung dieser Zwischenstufen zum 1,2,3-Cycloheptatrien erscheint mir allerdings als eine gut denkbare Folge-reaktion.

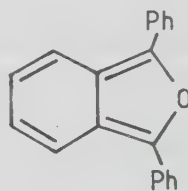
2.3.2.3. Umsetzung mit Furanen

Neben den Anthracenen 75 konnten auch die Furan 51 und Diphenylisobenzofuran 83 erfolgreich als Dienkomponenten für Cycloadditionen in der Entsilylierung von 72b mit KF in DMSO bei 55°C eingesetzt werden. Die Verwendung von vier



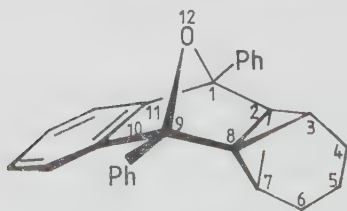
51

<u>51</u>	R ¹	R ²
<u>a</u>	H	H
<u>c</u>	Me	Me
<u>d</u>	H	CO ₂ Me

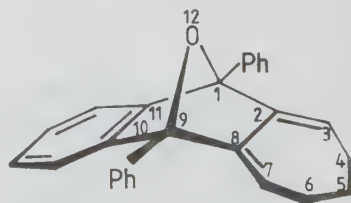


83

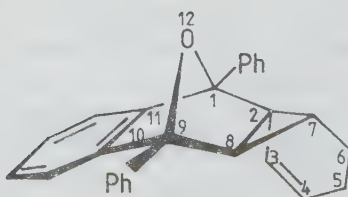
Moläquivalenten Diphenylisobenzofuran lieferte nach 24 Stunden ein Adduktgemisch von 56% des bereits bekannten [3.1.1]-Propellans 38²² und 12% am Cycloheptatrien-Addukt 84. Führt



38



84



85

man die Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch bei Raumtemperatur unter Verwendung von CsF durch, trat zu 59% das Norcaren-Derivat 85 als alleiniges Reaktionsprodukt auf.

Diese Verbindung ist bereits als das elektrophil katalysierte Isomerisierungsprodukt des Propellans 38 bekannt ^{26,59}. Dieser Befund läßt sich so deuten, daß zunächst ausschließlich das Tricyclohepten-Addukt 38 entsteht, sich aber unter den Reaktionsbedingungen zu 85 umlagert. Die Quelle der Katalyse konnte nicht geklärt werden.

Bei Variation von Temperatur und Abfängerkonzentration ließen sich die mit den Anthracenen erarbeiteten mechanistischen Ergebnisse in analoger Weise bestätigen: So führte die Reaktion von 72b mit überschüssigem KF in DMSO bei 55°C in Anwesenheit von 0.91 Moläquivalenten an Abfänger 83 mit 50% Ausbeute zu einem Gemisch der Addukte 38 und 84 im Verhältnis 26:74. Mit äquimolaren Mengen an 72b und 83, jedoch bei 80°C, entstand das Siebenring-Addukt 84 als praktisch einziges Reaktionsprodukt zu 69%.

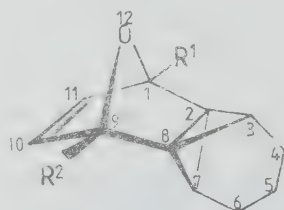
Parallel zu letztgenanntem Experiment, bei dem die Bromverbindung 72b nach 24-stündiger Reaktionszeit im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts nicht mehr nachgewiesen werden konnte, wurde die Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen mit der Chlorverbindung 72a durchgeführt. Es zeigte sich, daß auch dieses Modell ein eliminationsfähiges System zum Tricyclohepten 5 bzw. zum Trien 61 darstellt. Es sind jedoch schärfere Reaktionsbedingungen vonnöten. Im beschriebenen Fall betrug der Umsatz am Chlorid 72a nach 24 Stunden nur 64%. Addukt 84 stellte ebenso wie bei der Reaktion mit der Bromverbindung das einzige Reaktionsprodukt dar und fiel zu 57% (bezogen auf umgesetztes 72a) an. Erhöhte man die Temperatur auf 100°C, so stieg der Umsatz an 72a nach 24 Stunden bis zu 94% an. Die Ausbeute an Addukt 84 zeigte sich mit 52% nur wenig verändert gegenüber dem Experiment bei 80°C. Diese Ergebnisse waren für mich Grund genug, in allen weiteren Experimenten ausschließlich die Bromverbindung 72b als Ausgangsmaterial für die Eliminierung zu verwenden.

Der Einsatz der Furane 51a und 51c in der Eliminierungs-Reaktion von 72b mit KF in DMSO bei 55°C führte hauptsächlich - im Falle von 51a ausschließlich - zu den Trien-Addukten 86. Die Verwendung von überschüssigem Furan (51a) erbrachte 86a zu 37%. Im Falle von 2,5-Dimethylfuran (51c) ließ sich 86c zu 38% identifizieren. Daneben konnte man zu 5% das Norcaren 47c spektroskopisch erkennen, welches vermutlich wiederum durch elektrophil katalysierte Umlagerung aus dem [3.1.1]Propellan 37c entstanden ist.

Setzt man Furan-2-carbonsäure-methylester (51d) als Dienkomponente im Überschuß ein, so ergeben sich selbst nach Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur unter Verwendung von 72b keinerlei Hinweise für das Auftreten eines Tricyclohepten-Adduktes 37d oder des Norcarens 47d. Lediglich das 1,3-Dien 86d läßt sich als einziges Produkt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennen und zu 30% isolieren.

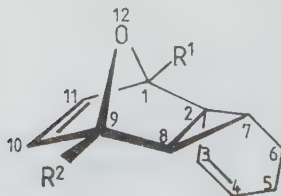


86



37

R¹, R²: wie 51



47

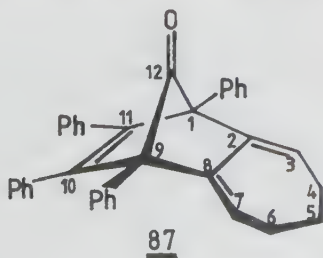
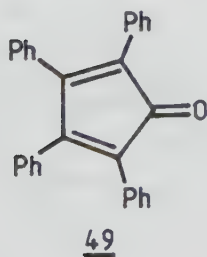
Die Strukturen des Propellans 38 sowie der beiden Nor-careen-Derivate 85 und 47c wurden durch direkten Vergleich ihrer ^1H -NMR-Spektren mit jenen von authentischem Material ^{26,59} sichergestellt. Die Strukturen der Tricyclen 86 und des Benzotricyclus 84 gründen auf den Ergebnissen von Infrarot- und Massenspektren, sowie der CH-Analyse und besonders auf ihren ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren. Zusätzlich konnte für das Addukt 84 eine exzellente Übereinstimmung der spektralen Daten mit jenen der von Wittig ¹¹² bereits auf unabhängige Weise synthetisierten Verbindung 84 festgestellt werden.

2.3.2.4. Umsetzung mit weiteren cis-konfigurierten 1,3-Dienen

Besonders erfolgreich war die Entsilylierungs-Reaktion von 72b bei Verwendung derjenigen Diene, die eine Behandlung mit starken Basen bei der Dehydrohalogenierung von 1-Chlor-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (4a) nicht überstanden hatten (s. Kap. 2.2.2.). Mit Blickrichtung auf die Synthese neuer [3.1.1]- und [4.1.1]Propellane wurden alle Eliminierungs-Reaktionen an 72b bei Raumtemperatur mit CsF durchgeführt. Unter diesen Reaktionsbedingungen sollte die Chance, das Brückenkopfolefin 5 abzufangen, maximal sein.

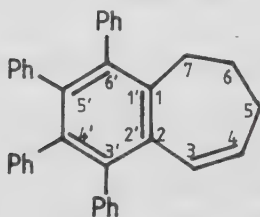
2.3.2.4.1. Umsetzung mit Fünfring-1,3-Dienen

Die Verwendung von Tetracyclon (49) als Abfänger in der Entsilylierungs-Reaktion von 72b lieferte ausschließlich das Cycloheptatrien-Addukt 87 in einer Ausbeute von 35%. Bezogen

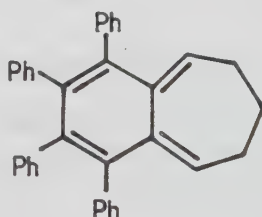


auf 72b, wurde 49 allerdings im Unterschuß eingesetzt, da sich nur bei dieser Reaktionsführung das Produkt 87 frei vom Abfänger 49 isolieren ließ.

Die Thermolyse von 87 in benzolischer Lösung bei 160°C im Bombenrohr führte quantitativ zum Benzo-cycloheptadien 88. Dieses entsteht vermutlich durch cheletrope Eliminierung von Kohlenmonoxid aus 87 zum o-Chinodimethan-Derivat 89, das unter 1,5-Wasserstoffverschiebung zu 88 isomerisiert.

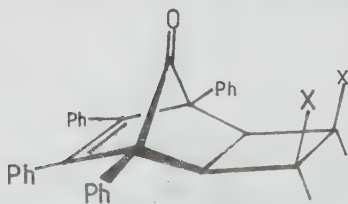


88

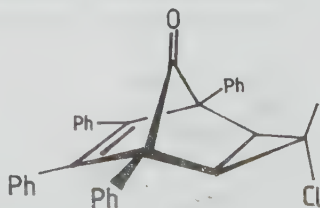


89

Die Kohlenmonoxid-Abspaltung aus 7-Norbornenon-Derivaten ist wohl bekannt. Sie wird z. B. bei der Addition von 1,2-Dehydrobenzol an 49 beobachtet ²⁹. Auch Reaktionen von Cycloalkinen nehmen einen analogen Verlauf ²⁹. In all diesen Fällen tritt die Kohlenmonoxid-Eliminierung allerdings meist schon bei Raumtemperatur ein. Daß dies nicht immer zutrifft, zeigen



90



91

die Modelle 90 und 91, die bei Raumtemperatur stabil sind und , ebenso wie 87, höhere Temperaturen für die Kohlenmonoxid-Eliminierung benötigen ^{113,114}.

Die Strukturen des Primäraddukts 87 und des Folgeprodukts 88 gründen sich auf die Daten von Verbrennungsanalyse, Infrarot- und Massenspektrum und besonders auf die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren.

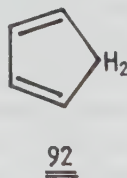
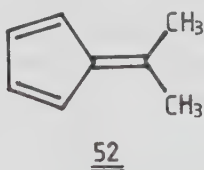
Die Entsilylierung von 72b in Gegenwart von im Unterschuß eingesetztem Tetracyclon 49 ließ sich für Experimente nutzen, in denen man die Lösungsmittelabhängigkeit der Eliminierungs-Geschwindigkeit von 72b mit CsF grob abschätzen konnte: Da 49 mit den für die Entsilylierungs-Reaktion geläufigen Solvenzien ⁹¹ tief-violett gefärbte Lösungen ergibt, läßt sich der Endpunkt der Reaktion an der Entfärbung der Mischung erkennen. Es ergab sich folgende Reihe an Lösungsmittelaktivitäten in der Entsilylierungs-Reaktion von 72b: DMSO $\approx$ HMPT > DMF > Acetonitril. In 1,2-Dimethoxyethan ließ sich selbst nach einer Woche keinerlei Reaktion von 72b mit CsF erkennen.

Die Entfärbung von Tetracyclon-Lösungen konnte man auch nutzen, um die Aktivität verschiedener organischer Fluoride in der Entsilylierung zu bestimmen: Legt man 72b in wasserfreiem THF zusammen mit unterschüssigem Tetracyclon vor und trägt bei Raumtemperatur eine Lösung von Tetra-*n*-butylammoniumfluorid in THF ein, so beobachtet man eine nahezu schlagartige Entfärbung des Reaktionsgemisches. Die Aufarbeitung nach 5 Minuten zeigte eine Konversion an 72b von 88% an. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts wies jedoch nur auf polymeres Material hin; das Primäraddukt 87 ließ sich hierin nicht erkennen. Auf eine genauere Untersuchung dieser Reaktion wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Auch die Verwendung eines Tetraalkylammoniumfluorids auf polymerem Trägermaterial (s. Exp. Teil) brachte ein unbefriedigendes Ergebnis: Erst nach 9 Tagen trat bei der Re-

aktion mit 72b in siedendem THF Entfärbung der Mischung ein. Der Umsatz an 72b betrug nur 60%. Als Reaktionsprodukt gab sich ausschließlich das Benzo-cycloheptadien 88 als einzig definierte Verbindung mit 90% (bezogen auf umgesetztes 72b) zu erkennen. Eine präparative Nutzung dieser Fluoridionen-Quelle scheint von der Produktausbeute geurteilt günstig zu sein. Die lange Reaktionszeit steht einer Verwendung allerdings entgegen.

Der Einsatz des Dimethylfulvens (52) und des Cyclopentadiens (92) als Abfänger in der Entsilyllierung von 72b führte ausschließlich zu polymerem Material. Die $^1\text{H-NMR}$ -



Spektren der Rohöle enthielten keine Anzeichen für das Vorliegen signifikanter Mengen an Cycloaddukten von 5 oder 61. Auf eine weitere Untersuchung des Reaktionsmaterials wurde deshalb verzichtet.

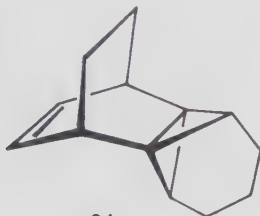
2.3.2.4.2. Umsetzung mit Sechsring-1,3-Dienen

Cyclohexa-1,3-dien (93) wurde in der Dehydrohalogenierungs-Reaktion von 4a ohne Erfolg eingesetzt^{22,26}. Für die Bildung des Tricyclohepten-Addukts 94 konnten keine Anzeichen erhalten werden. Die Verwendung des 1,3-Diens 93 als Abfänger bei der Umsetzung von 72b mit CsF in DMSO bei Raumtemperatur erbrachte ebenfalls keinen Hinweis für dieses Propan. Hingegen ließ sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts

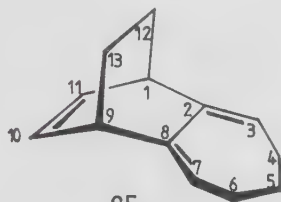
der Tricyclus 95 erkennen, der zu 65% entstanden war. Die Reinisolierung dieser Verbindung gestaltete sich jedoch recht schwierig. Die hohe Empfindlichkeit von 95 gegenüber



93



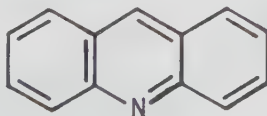
94



95

Luftsauerstoff, die bei allen Cyclohepta-1,2,3-trien-Addukten beobachtet wurde, und der ähnliche Siedepunkt von 95 mit dem der unverbrauchten Bromverbindung 72b sind Ursachen für die Abweichung des Kohlenstoffwertes in der Verbrennungsanalyse von 95. Die Struktur von 95 ließ sich jedoch zweifelsfrei durch hochauflösende Massenspektrometrie und ^1H -NMR- sowie ^{13}C -NMR-Spektroskopie sichern.

Der Einsatz des Acridins (26) als Abfänger in der Reaktion von 72b mit CsF in DMSO bei Raumtemperatur führte zu keinerlei Adduktbildung. Das Acridin ließ sich aus dem Rohprodukt unverändert zurückgewinnen.

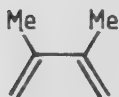


96

2.3.2.5. Umsetzung mit nichtcyclischen 1,3-Dienen

Aufgrund der Tatsache, daß sich das 1,2-Dehydrobenzol mit offenkettigen 1,3-Dienen in Cycloadditions-Reaktionen abfangen ließ²⁹, war das Verhalten solcher Verbindungen in der Entsilylierungs-Reaktion von 72b von Interesse. In solchen Dienen ist die für eine Diels-Alder-Addition nötige cisoidale Anordnung der Doppelbindungen nicht die energetisch günstigste Konformation.

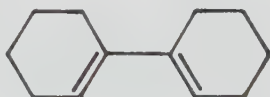
Der Einsatz von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (97), E,E-1,4-Diphenyl-1,3-butadien (98) und 1,1'-Biscyclohexenyl (99)



97



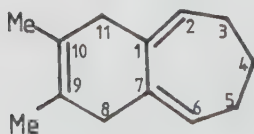
98



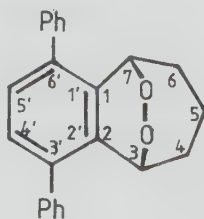
99

führte in der Tat zu Cycloadditionsprodukten. In allen Fällen entstanden jedoch ausschließlich die Addukte des Cycloheptatriens 61 bzw. deren Folgeprodukte.

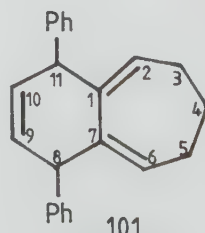
So fiel bei Verwendung von 2,3-Dimethylbutadien 97 der Bicyclus 100 in 78-proz. Ausbeute an. Im Falle der Diphenylverbindung 98 entstand 101 zu 46%. Die Verbindungen



100



102

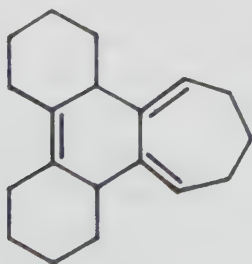


101

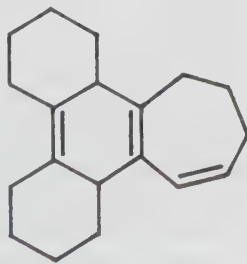
100 und 101 waren recht empfindlich gegenüber Luftsauerstoff. So führten nach "normaler" Aufarbeitung Versuche der Destillation und Kristallisation des Rohprodukts 101 zu Oxidationsprodukten. Das *endo*-Peroxid 102 ließ sich als ein solches Folgeprodukt durch seine spektroskopischen Daten identifizieren.

Die Verbrennungsanalysen lieferten für alle drei Verbindungen 100-102 zu geringe Werte für Kohlenstoff. Die Sicherstellung der Strukturen der Addukte erfolgte durch hochauflösende Massenspektrometrie, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Beim Einsatz des Diens 99 in der Reaktion von 72b mit KF in DMSO bei 75°C beobachtete man im ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts hingegen nicht das Primäraddukt 103, sondern in 38-proz. Ausbeute das isomere Trien 104. Diese Verbindung läßt sich aus dem im ersten Reaktionsschritt gebildeten 103 durch 1.5-Wasserstoffverschiebung entstanden denken. Derartige Reaktionen wurden bereits von anderer Seite an 1,3-Cycloheptadien-Derivaten beobachtet^{41,115} und stellen somit kein Überraschendes Ergebnis dar.



103



104

2.3.2.6. Diskussion der Diels-Alder-Cycloadditionen von 61

Die Resultate, die bei der Umsetzung von 72b mit Fluoridionen in DMSO in Gegenwart von 1,3-Dienen erhalten wurden, lassen folgende Aussagen zu:

Schnelle Abfänger wie die Anthracene 75 oder Furane 51 und 83 vermögen im Überschuß bei Raumtemperatur eingesetzt, das Tricyclohepten 5 zumindest teilweise abzufangen.

Die *cis*-konfigurierten Diene 49 und 93 leisten dies nicht. Sie liefern unter den gleichen Bedingungen ausschließlich die Addukte des 1,2,3-Cycloheptatriens.

Offenkettige 1,3-Diene wie 97-99 reagieren in gleicher Weise wie Sechsring-Diene ausschließlich zu den Trien-Addukten. Diese Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit den von Sauer und Sustmann¹¹⁶ ermittelten relativen Reaktivitäten von 1,3-Dienen gegenüber Dienophilen in Diels-Alder-Cycloadditionen. Aufgrund der genannten Untersuchungen nimmt es auch nicht wunder, daß die *cis*-konfigurierte Cycloheptadien-Einheit in den Trienaddukten kein weiteres Molekül 61 addiert. Cyclohepta-1,3-dien (105) rangiert nämlich im unteren Bereich



105

der Reaktivitätsskala besagter Autoren und bedarf für eine Diels-Alder-Reaktion mit elektronenarmen Olefinen schärferer Reaktionsbedingungen¹¹⁷. Hierbei treten aber bereits 1,5-sigmatrope Wasserstoffverschiebungen auf, welche die Konstitution der Primäraddukte verändern¹⁰³.

2.3.2.7. NMR-Spektren der Cyclohepta-1,2,3-trien-Addukte an 1,3-Diene

Die Konstitution der Diels-Alder-Addukte des Triens 61 beruht in allen Fällen auf den ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Spektren. Besitzt das Abfänger-Dien eine zur Molekülebene senkrechte Spiegelebene, dann weisen auch die Addukte mindestens C_s -Symmetrie auf. In diesen Fällen gestaltet sich die Interpretation der NMR-Spektren relativ einfach; die ^{13}C -NMR-Signale lassen sich recht zuverlässig zuordnen. Unsymmetrische Abfänger führen zu Addukten, deren NMR-Spektren signalreicher sind als die ihrer symmetrischen Analoga. Typisch für solch einen Fall ist das 9-Methoxyanthracen-Addukt 76c, dessen ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum in Abb. 5 wiedergegeben ist. Die hier getroffenen strukturellen Zuordnungen wurden durch den Vergleich der spektralen Daten von 76c mit jenen von 76a und 76d ermöglicht. Auf diese Weise wurden im ^1H -NMR-Spektrum von 76c das Signal bei $\delta = 5.75$ dem 12-H und jenes bei $\delta = 6.15$ dem 16-H zugeordnet. Die Aufspaltung beider Signale zum Triplett resultiert aus der Kopplung beider Protonen mit den jeweils nachbarständigen Methylengruppen im Siebenring-Fragment. Dieses Aufspaltungsmuster tritt bei allen untersuchten Primäraddukten des Cycloheptatriens 61 auf. Die Kopplungskonstanten schwanken zwischen 4.5 und 5.0 Hz.

Die Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von 76c erfolgte nach demselben Prinzip. In Tab. 13 sind die chemischen Verschiebungen der nichtaromatischen C-Atome der Verbindungen 76a, c und d einander gegenübergestellt.

Tab. 13. Ausgewählte ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ -Werte) von 76a, c und d in CDCl_3

<u>76</u>	12-H	16-H	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17
<u>a</u>	5.89		136.4	126.6	31.0	24.1	31.0	126.6	136.4
<u>d</u>	6.16		136.3	123.7	30.4	24.9	30.4	123.7	136.3
<u>c</u>	5.75	6.15	136.2	125.8	31.1	24.3	30.3	124.6	136.0

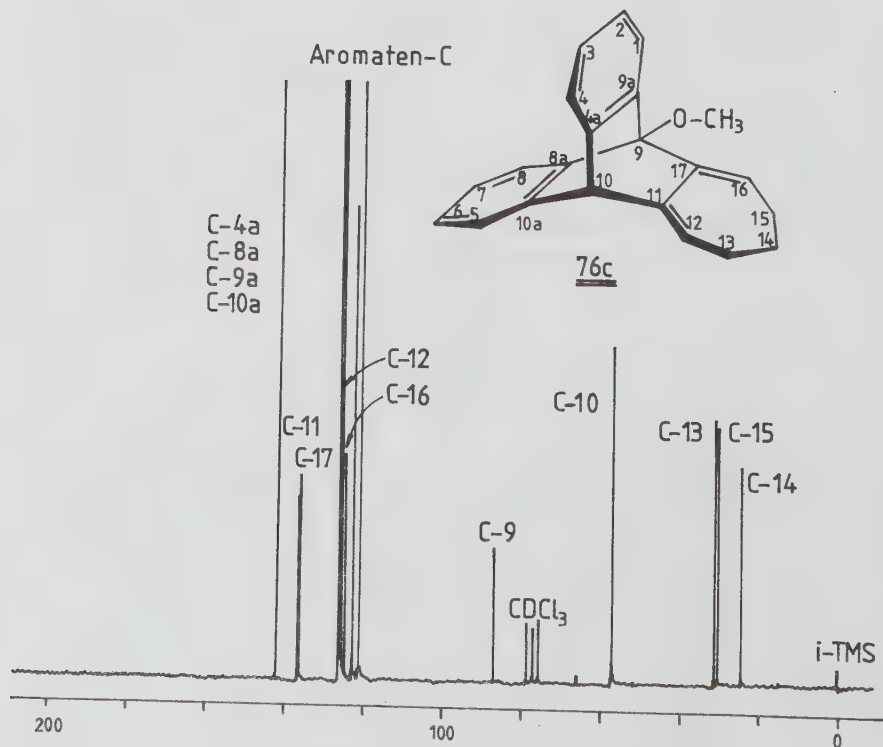
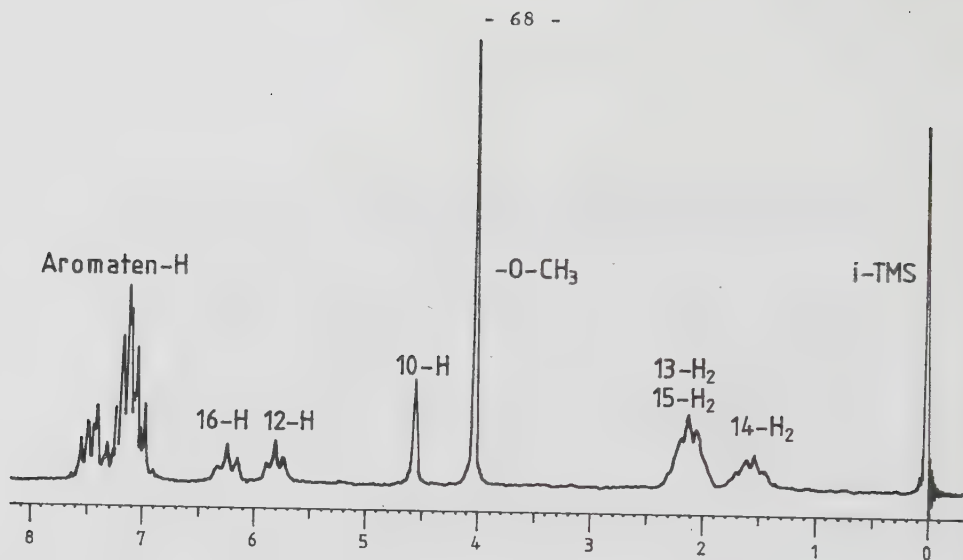
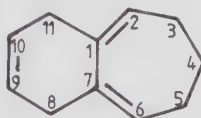


Abb. 5. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren von 76c (in CDCl₃)

Alle durch Diels-Alder-Reaktion von 61 mit 1,3-Dienen erhaltenen Primäraddukte besitzen das Strukturelement des Bicyclo[5.4.0]undeca-1,6,9-triens (106). Die ^1H -NMR- und



106

^{13}C -NMR-Resonanzen dieser Grundeinheit in den symmetrischen Addukten sind in Tab. 14 zusammengefaßt.

Besonders auffällig ist in diesem Zusammenhang, daß mit der Einführung einer Brücke zwischen C-8 und C-11 die chemischen Verschiebungen der allylischen Positionen 3 bzw. 5 und von Position 4 eine starke Veränderung zueinander erfahren. In den ^{13}C -NMR-Spektren der Bicyclen 100 und 101 treten die Absorptionen von C-4 unerwartet bei tieferem Feld auf als jene von C-3 bzw. C-5. Alle anderen in Tab. 14 aufgeführten Addukte verhalten sich diesbezüglich umgekehrt. Auch die ^1H -NMR-Signale der Wasserstoffatome in diesen Positionen zeigen das gleiche Phänomen. Während die tricyclischen Addukte der Tab. 14 in ihren ^1H -NMR-Spektren deutlich voneinander abgesetzte Multipletts für allylische und aliphatische Positionen des Siebenring-Teils in 106 aufweisen, rücken im Falle von 100 und 101 beide Absorptionen zu einer gemeinsamen Signalgruppe zusammen.

Tab. 14. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ -Werte) der Struktureinheit 106 in symmetrischen 1,2,3-Cycloheptatrien-Addukten (in CDCl_3)

a)		106									
		86a	86c	84	87	76a	76d	95	101	100	
2-H, 6-H		5.80	5.67	5.85	5.97	5.89	6.16	5.56	5.77	5.89	
3-H ₂ , 5-H ₂		2.42	2.31	2.20	2.45	2.17	2.18	2.22	1.79	2.01	
4-H ₂		1.83	1.88	1.73	1.95	1.67	1.61	unsicher	1.79	2.01	
8-H, 11-H		4.97	----	----	----	4.62	----	3.02	4.16	2.81	
9-H, 10-H		6.38	6.13	----	----	----	----	6.28	5.80	----	
Substituent			Me 1.56	Arom.-H: 7.00-8.04	Arom.-H: 6.80-7.41	Arom.-H: 7.14	Arom.-H: 7.34 OMe: 4.03	Ethano- unsicher	Arom.-H: 7.25	Me 1.67	
C-1, C-7		136.00	141.03	unsicher	unsicher	136.36	136.27	139.09	141.18	136.66	
C-2, C-6		122.94	120.73	unsicher	unsicher	126.55	123.67	123.52	126.15	126.21	
C-3, C-5		30.74	30.62	30.71	31.29	31.02	30.35	unsicher	25.26	27.75	
C-4		24.90	24.93	24.37	24.63	24.05	24.87	24.53	37.92	33.05	
C-8, C-11		83.90	86.96	89.55	67.85	57.64	85.08	44.07	48.46	40.35	
C-9, C-10		135.42	139.03	unsicher	unsicher	142.87	140.78	133.24	unsicher	125.12	
Substituent			Me 15.75	Arom.-C unsicher	C-O 201.12	Arom.-C unsicher	Öle 56.88	Ethano unsicher	Arom.-C unsicher	Me 18.51	

a) Die Bezifferung richtet sich außer für 100 und 101 nicht nach der exakten Nomenklatur

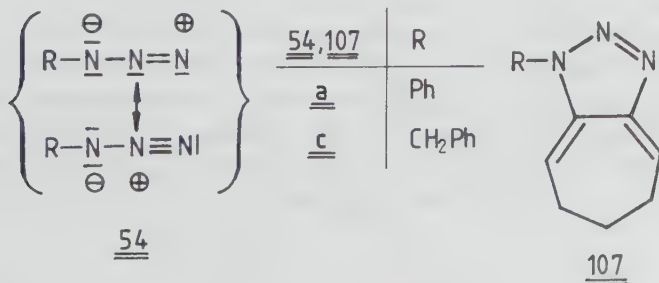
2.3.2.8. Umsetzung mit 1,3-Dipolen

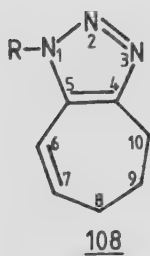
Besondere Aufmerksamkeit galt dem Verhalten von 1,3-Dipolen in der Entsilylierungsreaktion von 72b. Wie bereits berichtet waren alle Versuche gescheitert, bei denen 1,3-Dipole als Abfänger des Tricycloheptens 5 dienen sollten, das aus 1-Chlortricycloheptan 4a und einer starken Base (LDA oder Kalium-*tert*-butylat) erzeugt worden war. Da die Entsilylierung von 72b unter weniger drastischen Bedingungen abläuft, war die Hoffnung auf Bildung und Isolierung von 1,3-dipolaren Cycloadditions-Produkten nicht unberechtigt.

In der Tat erfüllte eine Reihe von 1,3-Dipolen diese Erwartungen. Es entstanden allerdings in keinem Fall die Addukte des Tricycloheptens 5, sondern ausschließlich jene des 1,2,3,-Cycloheptatriens 61 bzw. deren Folgeprodukte.

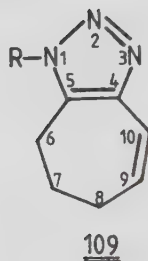
2.3.2.8.1. Reaktion mit Aziden und Diazoalkanen

Phenyl- bzw. Benzylazid (54a bzw. c) dienten als Abfänger in der Reaktion des Bromids 72b mit Alkalifluoriden. In beiden Fällen gelang es jedoch nicht, die Primäraddukte 107a und c der Azide 54a/c an das 1,2,3-Cycloheptatrien zu isolieren. Mit Phenylazid (54a) und CsF bei Raumtemperatur erhielt man bei der Eliminierung an 72b mit 53-proz. Ausbeute ein Gemisch der Isomeren 108a und 109a. Beide Triazol-Derivate unterscheiden sich lediglich in der Lage der





R: wie 54

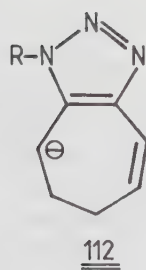
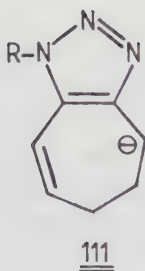
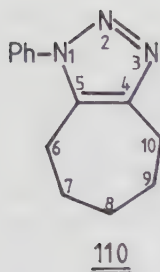


Doppelbindung im Siebenring-Teil; sie traten im Verhältnis 95:5 auf, wobei die Zuordnung unsicher blieb.

Führte man die Reaktion bei 65°C mit KF durch, so stieg die Gesamtausbeute der beiden Addukte auf 65%, ihr Verhältnis zueinander veränderte sich jedoch deutlich; es betrug nun 60:40. Während das Hauptprodukt durch fraktionierende Kristallisation aus Cyclohexan leicht rein erhalten werden konnte, ließ sich die Minderkomponente lediglich im Gemisch bis auf 80% anreichern.

Die Konstitution der Triazole 108a und 109a ließ sich durch katalytische Hydrierung festigen. Die Wasserstoffaufnahme eines 72:28-Gemisches von Haupt- und Nebenprodukt aus der Reaktion von 54a mit 61 führte mit 65% zum 1-Phenyl-4,5-pentamethylen-1,2,3-triazol 110, das bereits von Alder¹¹⁸ und von Wittig¹¹⁹ auf anderen Wegen synthetisiert worden war. Die Ähnlichkeit des Schmelzpunktes von 110 mit den Literaturdaten und die spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindung lassen keinen Zweifel an ihrer Konstitution.

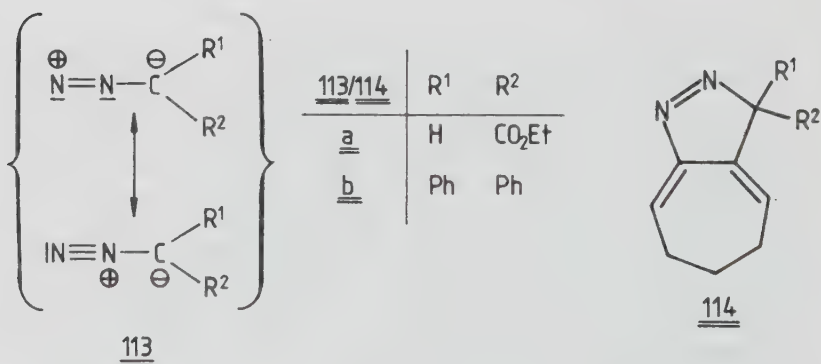
Im Gegensatz hierzu gestaltete sich die Zuordnung der Strukturen 108a und 109a für Haupt- und Minderkomponente der Reaktion von 54a mit 61 uneindeutig. Die NMR-Spektren der beiden Isomeren ließen keine endgültige Entscheidung zwischen den Strukturen 108a und 109a zu.



Erstaunlich war die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Bildung der Isomeren 108 und 109. Für die beiden möglichen Isomerisierungswege von 107→108/109, nämlich 1,5-sigmatrope Wasserstoffverschiebung bzw. Deprotonierung von 107 zu 111 oder 112 und anschließende Reprotonierung dieser Anionen, scheint eine stark temperaturabhängige, bevorzugt zu einem der beiden Isomeren 108 oder 109 ablaufende Teilreaktion völlig unverständlich. Es lag der Verdacht nahe, daß die bei 65°C durchgeführte, zu einem Isomerenverhältnis von 60:40 führende Reaktion eventuell unter thermodynamischer Kontrolle ablaufen könnte, während jene bei Raumtemperatur unter rein kinetischer Kontrolle stattfände. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde ein 21:79-Gemisch von Haupt- und Minderkomponente einmal ohne, zum anderen mit Cäsiumbromid jeweils in Hexadeuterodimethylsulfoxid vier Stunden bei 80°C gehalten. Während dieser Zeit änderte sich die Zusammensetzung der Proben nicht.

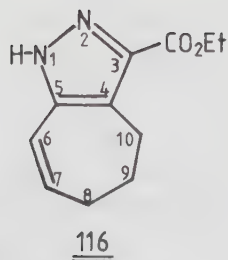
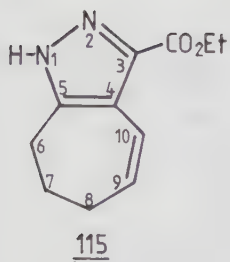
Der Einsatz von Benzylazid (54c) bei 75°C in der Reaktion von 72b mit KF erbrachte analog ein Gemisch der beiden Addukte 108c und 109c im Verhältnis 75:25, wobei die Zuordnung ebenso ungewiß blieb. Die Gesamtausbeute betrug 34%. Eine Auftrennung der beiden Komponenten gelang hier nicht.

Auch Diazoessigsäure-ethyl ester (113a) erwies sich als ungeeignete Komponente für die $4\pi+2\pi$ Cycloaddition an das Tricyclohepten 5. Erzeugte man 5 aus dem Bromid 72b mit KF in DMSO bei 75°C in Gegenwart von 113a, so deutete das isolierte Addukt der 1,3-dipolaren Abfangreaktion an, daß der Diazoessigester mit 1,2,3-Cycloheptatrien reagiert hatte. Auch in diesem Fall ließ sich das Primäraddukt 114a nicht isolieren.



Man erhielt ein 79:21-Gemisch der Pyrazol-Derivate 115 und 116 mit unbekannter Zuordnung, in einer spektroskopisch bestimmten Gesamtausbeute von 44%. Die beiden Isomeren ließen sich weder durch Kristallisation noch durch Schicht- oder Säulenchromatografie trennen. Lediglich durch wiederholte Hochvakuum-Destillation konnte ein Isomer nahezu rein erhalten werden.

Für die Bildung von 115 bzw. 116 aus 114a müssen zwei Umlagerungsprozesse angenommen werden. Bei der ersten Wasserstoffverschiebung (sigmatrope oder ionische 1,5-H-Wanderung) bilden sich zwei isomere 3-H-Pyrazole, die in bekannter Weise unter 1,3-Wasserstoffverschiebung zu den Aromaten 115 und 116 tautomerisieren.



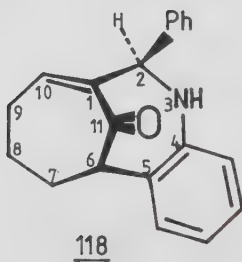
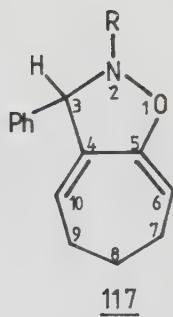
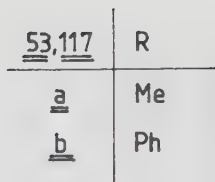
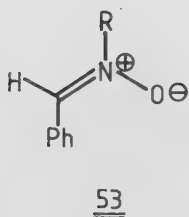
Ähnlich wie bei den Triazolen 108 und 109, läßt sich im Falle der Verbindungen 115 und 116 aus den NMR-Spektren letztlich keine zweifelsfreie Zuordnung von Haupt- und Minderkomponente treffen.

Der Einsatz von Diphenyldiazomethan (113b) als Abfänger in der Entsilylierungs-Reaktion von 72b mit CsF in DMSO bei Raumtemperatur führte zu keinen definierten Produkten. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts wies lediglich auf polymeres Material hin. Auf eine weitere Untersuchung dieser Reaktion wurde daraufhin verzichtet.

2.3.2.8.2. Umsetzung mit Nitronen

Neben den 1,3-Dipolen mit Diazonium-betain-Struktur wie 54a, 54c und 113 erwiesen sich die Nitrone 53 als erfolgreiche Abfänger in der Eliminierungsreaktion von 72b.

Bei Verwendung des *N*-Methylnitrons 53a in der Reaktion von 72b mit CsF in DMSO bei Raumtemperatur ließ sich, entgegen den Erfahrungen mit den oben beschriebenen 1,3-Dipolen, das "Primäraddukt" 117a zu 50% isolieren. Diese Verbindung war bis zu einer Temperatur von 100°C stabil. Eine H-Wanderung, wie sie in anderen Primäraddukten auftrat, wurde hier nicht beobachtet. Bei höheren Temperaturen zersetzte sich 117a unspezifisch zu teerartigem Material.



Setzte man das *N*, α -Diphenylnitron (53b) als Abfänger ein, so entstand unter den gleichen Reaktionsbedingungen nicht das Primäraddukt 117b, sondern die hierzu isomere Verbindung 118 in 57-proz. Ausbeute.

Die Konstitution des Isoxazolidins 117a und des Ketons 118 gründet sich auf die Verbrennungsanalysen, die Infrarot- und Massenspektren und besonders auf ihre ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren. Für 118 wurde zusätzlich eine Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt, deren Ergebnis in Abb. 6 dargestellt ist (Die Atomkoordinaten, Bindungsabstände und -winkel finden sich in den Tab. 22 - 25 im Experimentellen Teil zusammengestellt).

2.3.2.8.3.1. Zur Struktur des Ketons 118

Bei 118 handelt es sich um ein Brückenkopfolefin, das nach der Regel von *Bredt* ¹²⁰ destabilisiert sein sollte. Nach den Ergebnissen von *Wiseman* ¹²¹ läßt sich die Spannungsenergie eines solchen Brückenkopfolefins abschätzen:

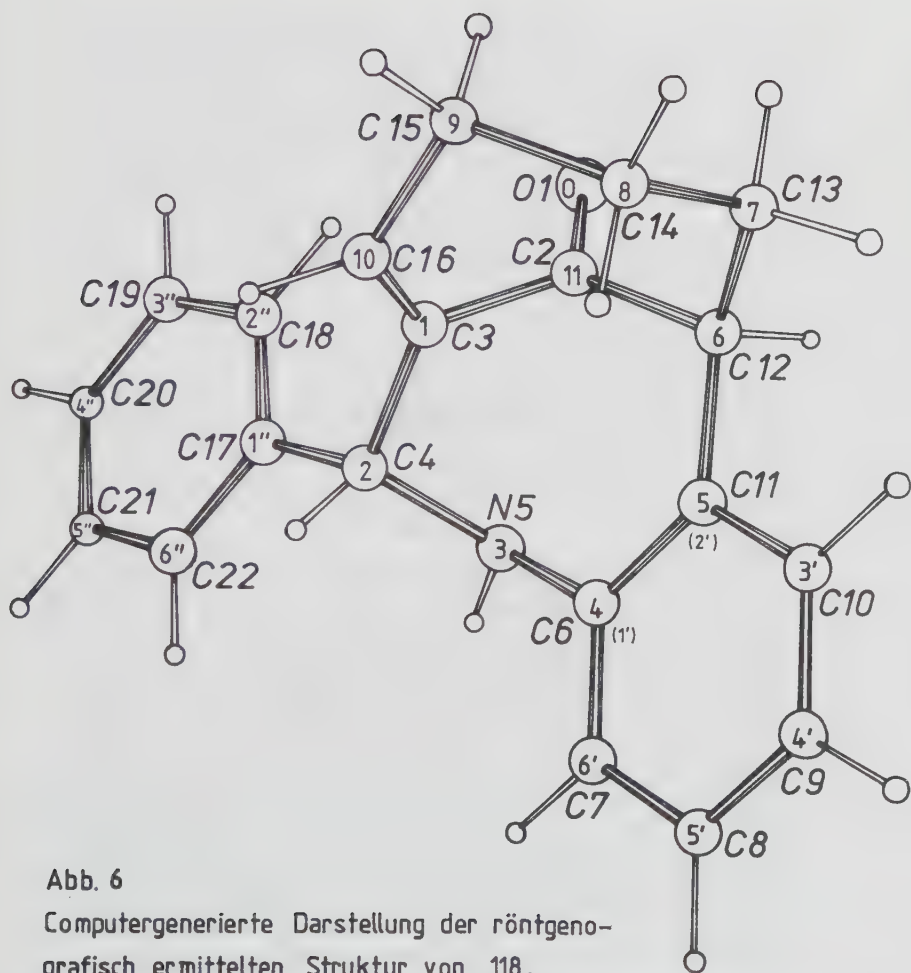


Abb. 6

Computergenerierte Darstellung der röntgenografisch ermittelten Struktur von 118.

Die *kursiven* Bezeichnungen folgen der Röntgenanalytik, die weitere Bezifferung der Nomenklatur von 118

Sie liegt in der Größenordnung des Energiebetrages für die *trans*-Cycloalken-Einheit in dem betrachteten System. Diese ist im Keton 118 ein *trans*-Cyclodecen, das nur eine geringe Ringspannung aufweist ¹²². Die Extra-Spannungsenergie im Vergleich zum *cis*-Cyclodecen beträgt ca. 3.5 kcal/mol ¹²³. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß 118 ein stabiles Gebilde darstellt. Das analoge Keton 119 wird in der Literatur ebenfalls als nur mäßig gespannt beschrieben ¹²⁴.



119

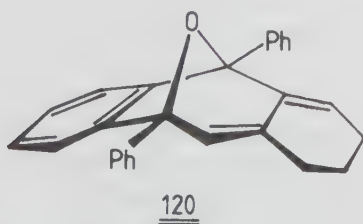
Wie aus den röntgenografisch ermittelten Bindungswinkeln ersichtlich (s. Exp. Teil), sind die π -Systeme der Brückenkopf-Doppelbindung und der Carbonylgruppe in 11-Stellung nahezu um 90 Grad verdreht. Dies bewirkt, daß sich 118 spektroskopisch nicht wie ein α,β -ungesättigtes Carbonylsystem verhält: Die Carbonylgruppe erscheint im Infrarotspektrum mit 1708 cm^{-1} bei deutlich höheren Wellenzahlen, als man dies für ein α,β -ungesättigtes Keton erwarten würde.

Des weiteren verdient an der Struktur von 118 Beachtung, daß der Phenylrest in 2-Stellung *syn* zur C0-Brücke steht. Dieses ist für die Frage nach der Entstehung von 118 von Bedeutung.

2.3.2.8.3.2. Zur Bildung von 118

Die Konstitution von 117b und 118 unterscheidet sich so stark, daß die Frage nach der Bildung von 118 nicht trivial genannt werden kann. Um Gewißheit zu erlangen, daß es sich bei 118 nicht um ein Folgeprodukt des Tricyclohepten-Adduktes 55 handelt, wurde die Entsilylierung von 72b in

Gegenwart aliquoter Teile von Diphenylisobenzofuran (83) und N,α-Diphenylnitron (53b) unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt. Da das Diphenylisobenzofuran als rascher Abfänger mit einem hohen Anteil des Tricycloheptens 5 reagiert, ehe dieses zum Cycloheptatrien 61 umlagert, darf man erwarten, daß eine Mischung aus 53b und 83 zu einer Minderung der Ketonausbeute 118 führt, wenn dieses wirklich über 55 gebildet würde. Stellt 118 aber ein Folgeprodukt von 117b dar, dann sollte in diesem Experiment das Nitron 53b praktisch nicht verbraucht werden, weil Diphenylisobenzofuran den größten Teil von 5 abfängt. Dies war in der Tat der Fall. Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts ließen sich neben 87% unverändertem Nitron 53b 54% an Dien 120 erkennen. Es ergaben sich keine Hinweise auf weitere Addukte. 120 leitet sich mit großer Wahrscheinlichkeit vom Oxa[3.1.1]propellan 38 ab.



Diese Verbindung lagert nach Erkenntnissen unserer Arbeitsgruppe ^{26,59} bei Kontakt mit Schwermetallionen und Elektrophilen teilweise zu 120 um.

Das Konkurrenzexperiment sagt somit aus, daß unter den verwendeten Reaktionsbedingungen das Nitron 53b nicht mit dem Tricyclohepten 5 reagiert, Diphenylisobenzofuran (83) hingegen als schneller Abfänger praktisch ausschließlich das Propellan 38 bildet, das seinerseits zu 120 isomerisiert.

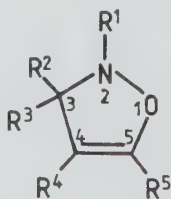
Das Ergebnis der Konkurrenzreaktion und die sichere Existenz des "Primäraddukts" 117a von *N*-Methylnitron 53a an 61 läßt keinen Zweifel an dem intermediären Auftreten des Isoxazolidins 117b bei der Reaktion von 72b mit CsF und Diphenylnitron 53b in DMSO bei Raumtemperatur. Der Heterocyclus lagert jedoch spontan zum Keton 118 um.

Für den Mechanismus der Umlagerung lassen sich drei mögliche Reaktionswege unterscheiden, die in Schema 9 einander gegenübergestellt sind.

Auf den Wegen B und C entstehen durch Hetero- bzw. Homolyse der schwachen NO-Bindung die mesomeriestabilisierten Spezies 121 bzw. 122. Energetisch begünstigt durch die Ausbildung einer CO-Doppelbindung, rekombinieren die *ortho*-Positionen der *N*-substituierten Aromaten in 121 und 122 mit dem β -C-Atom des Enolats bzw. der Oxa-allyl-Einheit zur Zwischenstufe 123, die sich durch Wasserstoffwanderung unter Aromatisierung zum Endprodukt 118 stabilisiert.

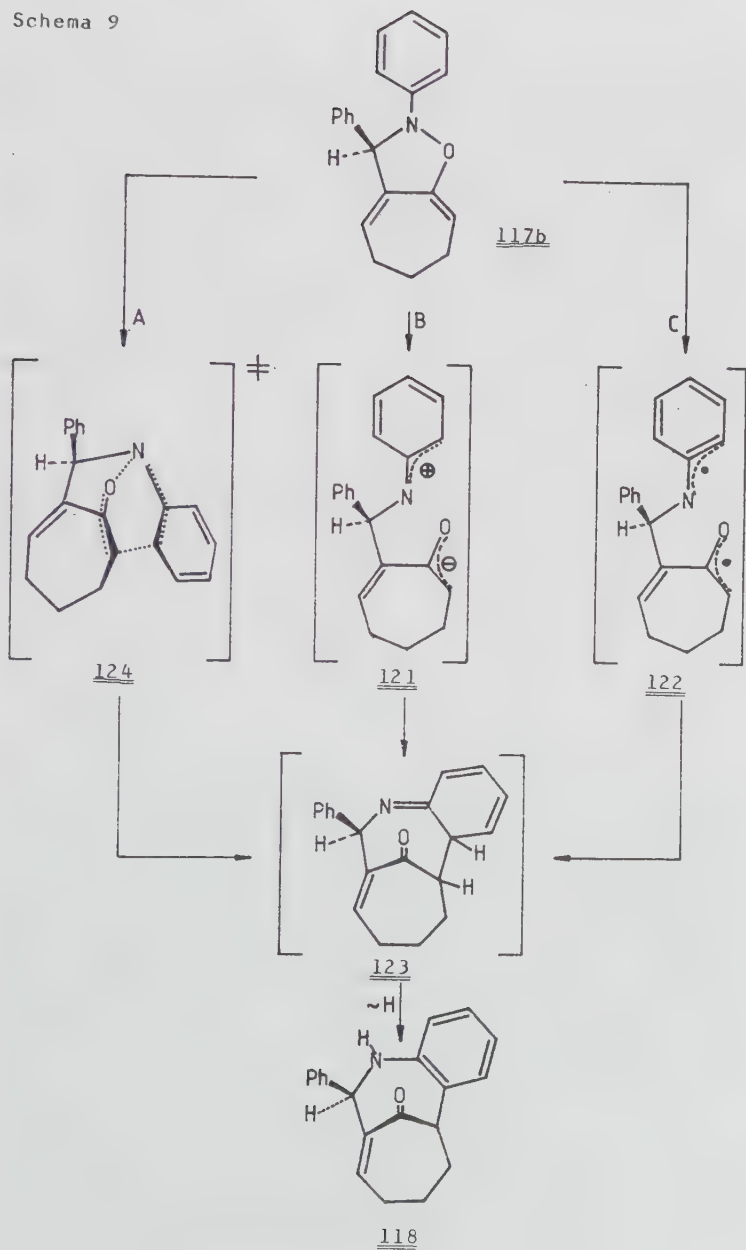
Der alternative Weg A verläuft über einen Synchronprozeß. In einer [3.3]-sigmatropen Reaktion bildet sich auch bei diesem Mechanismus die Zwischenstufe 123. 124 stellt für diesen Pfad den Übergangszustand dar.

Betrachtet man zunächst die Chemie der 4-Isoxazoline 125, die sich von den Primäraddukten 117 nur in der endocyclischen Anordnung der Doppelbindung unterscheiden, so stellt man fest, daß die Verbindungen zu den unterschiedlichsten Folgeprodukten abreagieren ¹²⁵⁻¹²⁸. Verschieden substituierte Pyrrole ^{127,128}, 4-Oxazoline, Azomethinylide und 2-Acy laziridine ^{125, 126} lassen sich aus 125 isolieren bzw. nachweisen. In allen Fällen wird eine Spaltung



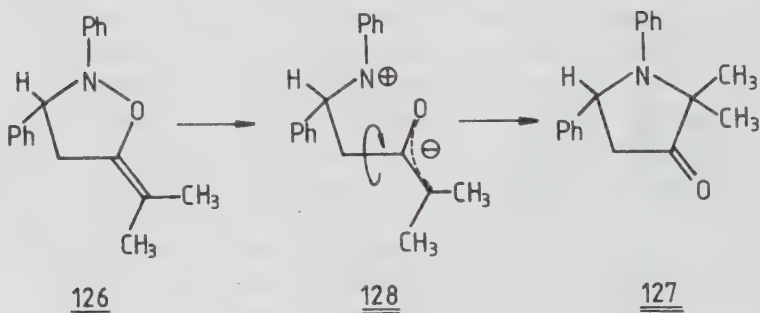
125

Schema 9



der NO-Bindung beobachtet, die zu ionischen oder radikalischen Zwischenstufen führt. Umlagerungsreaktionen von 4-Isoxazolinen bei denen, wie im Falle von 117b, ein *N*-Phenylrest involviert ist, werden meines Wissens nicht beschrieben.

Für das Isoxazolidin-Derivat 126, das sich bei der Reaktion von 1,1-Dimethylallen mit *N*, α -Diphenylnitron intermediär bildet ^{64d}, wird eine ionische Bindungsspaltung angenommen. Der Phenylrest in 2-Position von 126 geht keine Folgereaktion ein, sondern man isoliert das 3-Pyrrolidon 127. Besonders bemerkenswert an diesem Ergebnis ist die



strukturelle Ähnlichkeit von 117b und 126 bezüglich der Lage v Doppelbindung und NO-Einheit. Wie jedoch in der Zwischenstufe 128 ersichtlich, ist eine Rotation des entstandenen Enolats leicht möglich; der nachfolgende Ringschluß zu 127 ist für dieses System unausweichlich. In den analogen Systemen 121 bzw. 122 ist dies jedoch aus sterischen Gründen ausgeschlossen und somit eine Rekombination der Zentren wie in 128 zu 127 unmöglich. Jedoch ist in einigen Vorzugskonformationen in 121 und 122 der Abstand der zum Stickstoff bzw. Sauerstoff allylständigen C-Atome hinreichend klein, daß sich eine Bindungsbeziehung zwischen diesen Zentren ausbilden kann, was zur Zwischenstufe 123 führt. Der stufige Mechanismus der Reaktion von 126 zu 127 läßt auch für die Umlagerung 117b→118 einen analogen Prozeß erwarten, wobei zwischen Heterolyse (Weg B) oder Homolyse (Weg C) nicht leicht unterschieden werden kann.

Damit ist Weg A aber keineswegs ausgeschlossen. Zieht man nämlich Literaturergebnisse von Umlagerungen zu Rate, bei denen *N*-substituierte Aromaten in der *ortho*-Position angegriffen werden, so trifft man häufig auf Reaktionsmechanismen, die einen konzertierten Verlauf nehmen. Diese Reaktionen sind als [3,3]-sigmatrope Umlagerungen bekannt. In Schema 12 sind einige derartige Reaktionen zusammengestellt, bei denen die Verbindungen der oberen Reihe (129-132) über die Zwischenstufen 133-136 nach dem Schema einer Hetero-Cope-Umlagerung abreagieren. Die Verbindungen der unteren Reihe stabilisieren sich durch H-Verschiebung zu den entsprechenden Produkten.

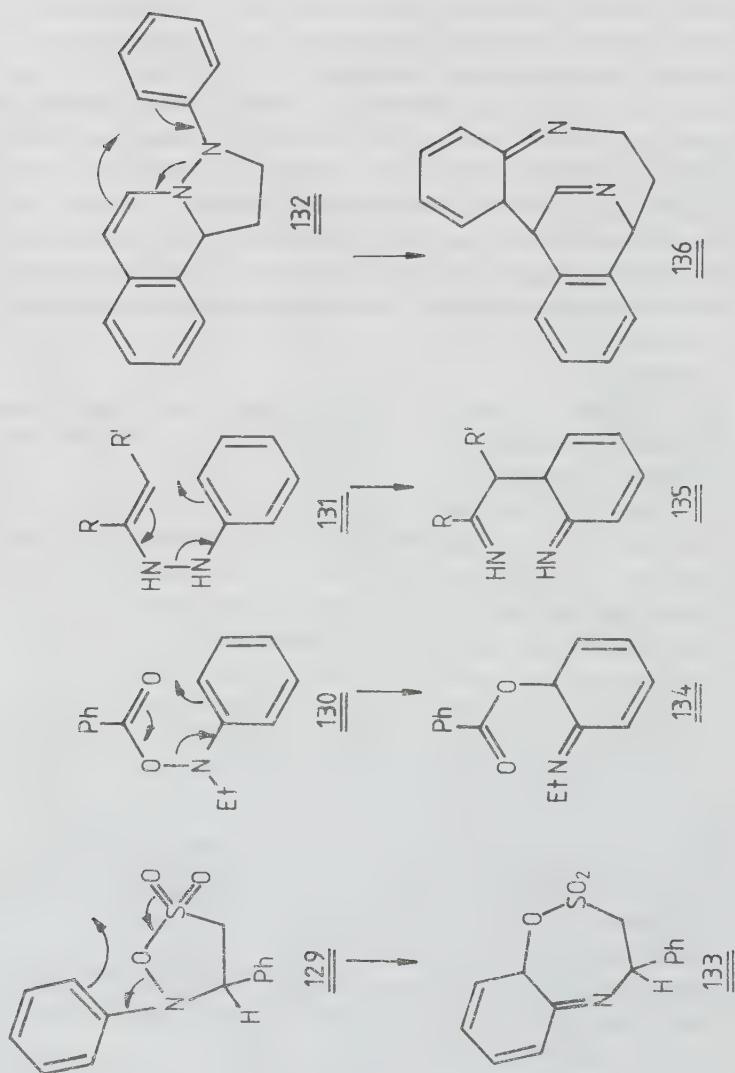
In den zitierten Fällen ist der Bruch einer schwachen Bindung zwischen zwei Heteroatomen als Triebkraft der Reaktion zu betrachten.

Bei der Umlagerung 131+135 handelt es sich um einen Teilschritt der *Fischer*'schen Indolsynthese¹³¹. Das System 130 soll je nach Reaktionsbedingungen über zwei unterschiedliche Mechanismen zu 134 isomerisieren können: konzertiert oder über eine radikalische Zwischenstufe¹³⁰. Das sterisch anspruchsvolle Isochinolin-Derivat 132 isomerisiert zu 136 in Analogie zur beschriebenen Teilreaktion der Indolsynthese nach *Fischer* in einer [3,3]-sigmatropen Umlagerung¹³².

Die Literaturbeispiele erlauben keine endgültige Entscheidung für einen der drei möglichen Umlagerungsmechanismen von 117b zu 118. Zwar lagert das Allen-Addukt 126 mit einer wie in 117b zur Hetero-Cope-Umlagerung befähigten Struktureinheit in einem Stufenprozeß zu 127 um; die besonderen sterischen Gegebenheiten in 117b, die eine deutliche Verwandtschaft mit dem Prozeß 132+136 erkennen lassen, geben der Synchronreaktion A in Schema 9 jedoch ebenfalls eine gewisse Wahrscheinlichkeit.

Bemerkenswert ist die Stereospezifität der Umlagerung von 117b bezüglich der Stellung von CO-Brücke und Phenylrest in 2-Position. Aus den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse folgt, daß beide Einheiten *syn* zueinander stehen.

Scheme 10



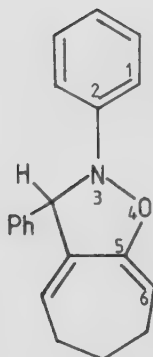
Dies bedeutet für den Mechanismus der Umlagerung von 117b, daß die *ortho*-Position des *N*-substituierten Aromaten die Enolether-Einheit in 117b auf der dem Phenylrest in 2-Position abgewandten Seite angreift. Wie das Molekülmodell zeigt, ist eine Annäherung der reaktiven Zentren unter Ausbildung der umgekehrten Konfiguration an C-6 in 118 von der gegenüberliegenden Seite aufgrund von Van-der Waals-Abstoßungen beider Phenylkerne stark behindert.

Dies gilt für die Zweistufenprozesse B und C in Schema 9 ebenso wie für den synchronen Ablauf über 124, so daß die Stereochemie im Keton 118 wenig zur Differenzierung der möglichen Reaktionswege zu 118 beiträgt.

Die thermische Stabilität von 117a ist ebenfalls nur von geringer Aussagekraft für den Bildungsmechanismus von 118. Eine Synchronreaktion ist a priori nicht möglich; die Bildung eines Diradikals vom Typ 122 oder eines Dipols vom Typ 121 sollte in jedem Fall wegen der schlechten Mesomeriestabilisierung der Teilstrukturen am Stickstoff erschwert sein.

Aufschlußreich ist eine Energieabschätzung für die Umlagerung von 117b nach 118, aus der die Triebkraft dieses Prozesses erkennbar und auch die Tatsache verständlich wird, daß sich 118 schon bei Raumtemperatur bildet.

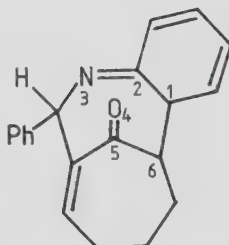
Betrachtet man die mittleren Energien ^{100,101} der an der Umlagerung beteiligten Bindungen (1-6), so sieht man, daß allein die Bildung der Imin-Zwischenstufe 123 aus 117b zu etwa 33 kcal/mol exergon verläuft. Mit einer Rearomatisierung von 123 zu 118 wird der Gesamtprozeß 117b+118 zu ca. 69 kcal/mol exergonisch. Bei diesen Betrachtungen sind allerdings keine Energie-Inkrementen für den Aufbau oder das Freiwerden von Ringspannung berücksichtigt.



117b

	[kcal/mol]
C=C: (1-2,5-6)	- 294
C-O: (4-5)	- 86
N-O: (3-4)	- 53
C-N: (2-3)	- 73
Arom. Resonanz	- 36

ΔH: - 542

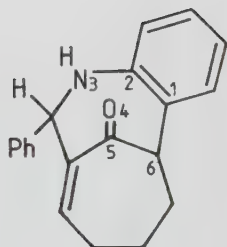


123

	[kcal/mol]
C-C: (1-2,5-6,1-6)	- 249
C=N: (2-3)	- 147
C=O: (4-5)	- 179

ΔH: - 575

ΔΔH: 33 kcal/mol



118

Rearomatisierung: -36 [kcal/mol]

ΔΔH: 69 kcal/mol

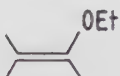
2.3.2.9. Weitere Abfangversuche an 61

Wie bisher gezeigt, reagiert die Zwischenstufe 61 mit einer Vielzahl von Abfängern in [4+2]- und [3+2]-Cycloadditionen. Es lag deshalb nahe, weitere Reaktionsmöglichkeiten von 61 zu testen, die mit 1,2-Dehydrobenzol erfolgreich verlaufen waren²⁹. Hierzu gehören [2+2]-Cycloadditionen und die Homo-Diels-Alder-Reaktion.

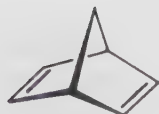
Setzte man in der Entsilylierungs-Reaktion von 72b mit CsF in DMSO bei Raumtemperatur Acetylendicarbonsäure-dimethylester (137), Ethyl-vinylether (138) und Norbornadien (139) als 2π-Komponenten ein, so konnte in keinem Fall ein definiertes Produkt nachgewiesen werden. Die ¹H-NMR-Spektren



137



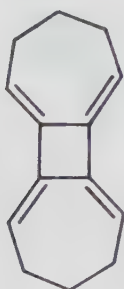
138



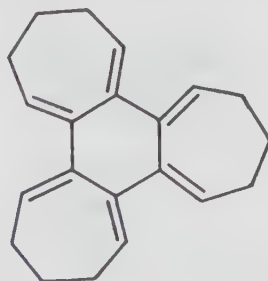
139

deuteten ausschließlich auf polymeres Material hin. In allen drei Abfangversuchen konnte der Ablauf einer [2+2]-Cycloaddition ausgeschlossen werden, im Falle von 139 auch die Bildung eines Homo-Diels-Alder-Adduktes.

Auch Di- und Oligomerisierungs-Reaktionen von 61, wie sie für 1,2-Dehydrobenzol und Cycloalkyne beschrieben werden ²⁹, ließen sich nicht beobachten. Hierbei sollten z. B. die Ver-



140



141

bindungen 140 und 141 oder deren Isomerisierungsprodukte auftreten. Ursache für das Fehlschlagen dieser Reaktion könnte die Tatsache sein, daß das 1,2,3-Cycloheptatrien (61) bei der Entsilylierung nur langsam freigesetzt wird und auf diese Weise zu keinem Zeitpunkt eine ausreichende Konzentration an dieser Zwischenstufe vorliegt, was aber Bedingung für Oligomerisierungs-Reaktionen ist. Selbst bei Durchführung des Experiments mit einem hohen Überschuß an CsF bei 100°C in DMSO und unter Zusatz von Nickel-II-chlorid erhielt man durchweg polymere Produkte. Aus dem Rohmaterial ließen sich

im Hochvakuum bis 200°C keinerlei flüchtige Anteile herausdestillieren, was bei der Bildung von 140 oder 141 zu erwarten gewesen wäre.

2.3.2.10. Bemerkungen zum 1,2,3-Cycloheptatrien (61)

Eingangs dieser Arbeit wurde bereits auf Gemeinsamkeiten in der elektronischen Struktur von 1,2-Dehydrobenzol (41), Tricyclohepten (5) und ringgespannten Cycloalkinen (142) hingewiesen. Auch bei der von mir untersuchten Zwischenstufe 61 handelt es sich um ein Teilchen mit pyramidalisierter CC-Doppelbindung, wie in 61a dargestellt. Cyclocumulene mit



142



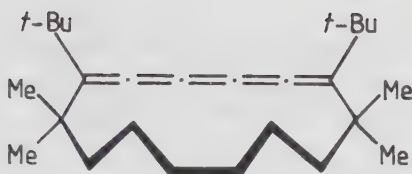
61a

ungerader Zahl an CC-Doppelbindungen verhalten sich wie die entsprechenden Cycloalkine, während Vertreter mit gerader Zahl an CC-Doppelbindungen Eigenschaften ähnlich den Allenen bzw. Cycloallenen zeigen ³⁰.

Das kleinste isolierte cyclische 1,2,3-Trien ist das von Moore und Ozretich synthetisierte 1,2,3-Cyclodecatrien 143 ¹³³. Ein weiteres, von japanischen Autoren beschriebenes isolierbares Cyclocumulene mit 5 Doppelbindungen stellt Verbindung 144 dar ¹³⁴.

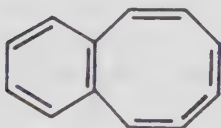


143

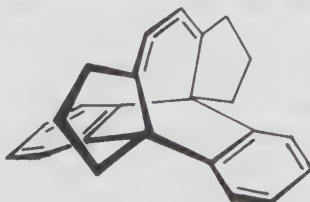


144

Geht man in der Reihe der cyclischen Butatrien-Derivate zu kleineren Ringgrößen als 10 über, so erhalten diese Verbindungen nur Zwischenstufencharakter. Die kleinsten bislang beschriebenen 1,2,3-Triene dieser Art stellen die Verbindungen 145¹³⁵ und 146¹³⁶ dar, die das Cumulen-Struktur-



145



146

element jeweils in einem Achtring tragen. Die Benzoverbindung 145 ließ sich durch Addition von Kalium-*tert*-butylat an die reaktive Doppelbindung nachweisen und der entstehende Vinyl-ether charakterisieren. Der Polycyclus 146, der bei 77 K photochemisch erzeugt wurde, ließ sich bei dieser Temperatur spektroskopisch nachweisen. Das von mir beschriebene 1,2,3-Cycloheptatrien (61) ist somit das kleinste zur Zeit bekannte und auch das am stärksten gespannte Cumulen dieser Art.

Aufgrund der Verwandtschaft zu den Cycloalkinen, die in Ringgrößen von 8 bis 5 dargestellt bzw. nachgewiesen wurden ^{119,137-143}, ist auch die Existenz cyclischer 1,2,3-Triene wie 147 oder 148 denkbar.

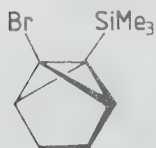


147



148

In unserer Gruppe sind die Arbeiten zur fluoridionen-induzierten Eliminierung des Tricyclohexansystems 149 zum Tricyclohexen 150 noch nicht abgeschlossen. Die bisherigen Ergebnisse erbrachten jedoch keinerlei Hinweise auf eine Umlagerung von 150 zu 147, die das Analogon zur Isomerisierung der Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-ens (5) zum 1,2,3-Cycloheptatrien (61) darstellen würde.



149



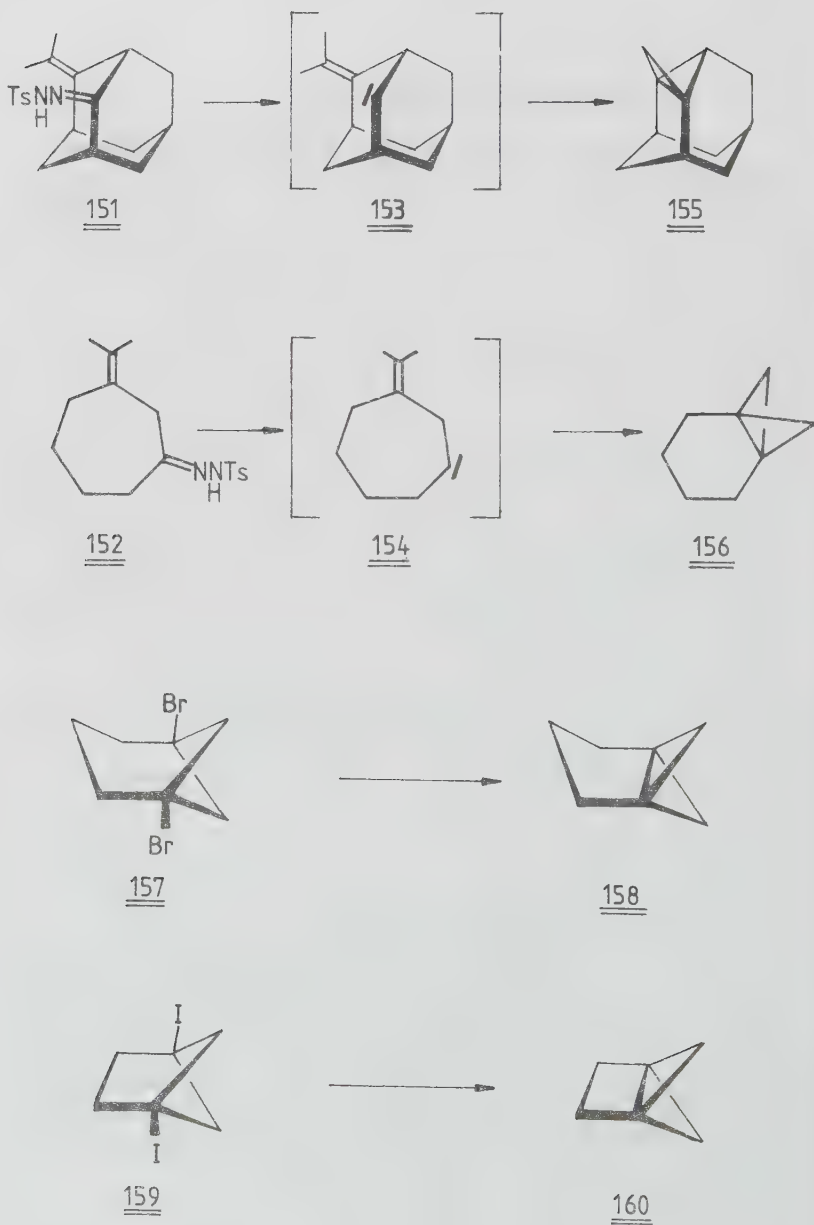
150

2.4. Alternative Propellansynthesen

Versuche zur Darstellung von [n.1.1]Propellanen über die Tricyclohepten-Zwischenstufe 5 waren nur bei schnellen Abfängern erfolgreich ^{22-26, 58}. Die Erzeugung von 5 über die fluoridionen-induzierte Desilylierung von 72b erlaubte zwar den Einsatz langsamer Reaktionspartner, führte in diesen Fällen jedoch nicht zu den gewünschten [n.1.1]-Propellanen, sondern zu den Addukten des 1,2,3-Cycloheptatriens (61). Bei den in unserer Gruppe dargestellten [n.1.1]-Propellanen liegt die zentrale Propellanbindung bereits voll ausgebildet in den Edukten vor. Alle anderen bislang bekannten Synthesen von Vertretern dieser hochgespannten Substanzklasse sind hingegen dadurch gekennzeichnet, daß die zentrale Bindung erst im letzten Reaktionsschritt gebildet wird. Schema 11 gibt die bisher bekannten, außerhalb unseres Arbeitskreises durchgeführten Propellan-Synthesen wieder, die dem Gesagten folgen.

So führen die Hydrazone 151 und 152 über die Allylcarben-Zwischenstufen 153 und 154 zum [3.1.1]Propellan 155 ³¹ und zum Grundkörper der [4.1.1]Propellane 156 ³³. *Gassman* und *Proehl* ³² konnten aus dem Dibromid 157 durch Behandlung mit Natrium das [3.1.1]Propellan 158 synthetisieren. *Wiberg* ¹⁴⁴ erhielt starke Hinweise für das Auftreten des [2.1.1]Propellans 160 bei der Reaktion der Diiodverbindung 159 mit elementarem Kalium in der Gasphase.

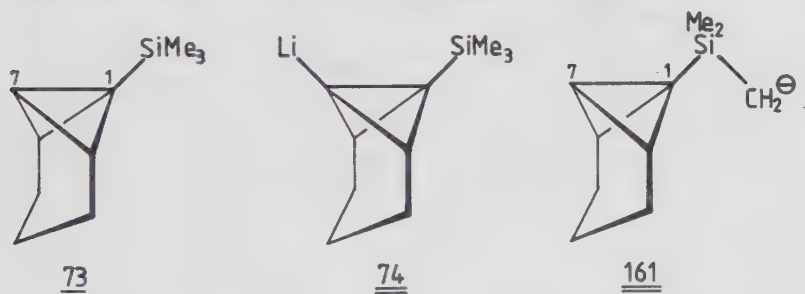
Zu den bislang bekannten drei prinzipiellen Möglichkeiten der Synthese von [n.1.1]Propellanen konnte ich eine weitere Darstellungsweise von Vertretern dieser Verbindungs-klasse erarbeiten. Aufgrund der Bifunktionalität der Bicyclo-[1.1.0]butan-Brückenkopfpositionen im Tricycloheptan 2 war es möglich, die Zentralbindung mit einer Vier-Atom-Brücke zu überspannen und auf "klassische" Weise [4.1.1]Propellane zu erzeugen.



2.4.1. Darstellung der Tricycloheptylsilane

Die Tatsache, daß sich das 1-Trimethylsilyltricyclo-[4.1.0.0^{2,7}]heptan (73) am zweiten Bicyclobutan-Brückenkopfatom zu 74 metallieren ließ, erhielt zentrale Bedeutung für die bereits berichtete Synthese der weiter unten beschriebenen Disila-Propellane 17,145.

Setzt man 73 mit einer äquimolaren Menge des Komplexes aus *n*-Butyllithium (BuLi) und Tetramethylethyldiamin (TMEDA) in Hexan um, so entsteht jedoch nicht ausschließlich das Anion 74, sondern auch in untergeordnetem Maße die an der Methylgruppe deprotonierte Spezies 161. Arbeitet man die Re-



aktionsmischung mit Trimethylchlorsilan auf, so entstehen die Disila-Verbindungen 162 und 163 zu 37% bzw. 3%. Der geringe

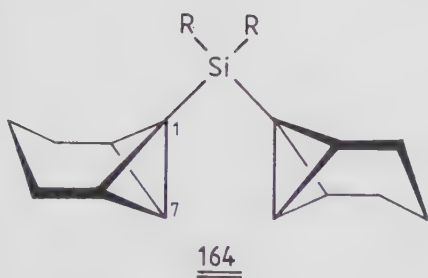


Anteil an 163 weist darauf hin, daß die kinetische Acidität des 7-H in 73 größer ist als jene der Methylprotonen. Betrachtet man die ^{13}C - ^1H -Kopplungen von C-7-H mit 198 Hz und in der Methylgruppe mit 119 Hz, so läßt der eingangs beschriebene Zusammenhang dieser Größe mit der Acidität ⁴ der jeweiligen CH-Bindung a priori keine Konkurrenz beider Positionen erwarten. Daß dies entgegen dieser Voraussage trotzdem der Fall ist, muß auf das bekannte Phänomen zurückgeführt werden, daß ein Siliciumatom ein α -ständiges Carbanion stabilisiert ⁸⁹. Dieser Effekt vermag die Beobachtung bei der Metallierung von 73 zu erklären.

In analoger Weise wie 73 konnten durch Umsetzung von 1-Lithio-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (3) mit Dichlorsilanen und Trichlorsilanen sowie Siliciumtetrachlorid die Propellan-Vorstufen 164-166 in den in Tab. 15 angegebenen Ausbeuten erhalten werden. Die Strukturen ließen sich aus den Daten von Infrarot- und Massenspektrometrie und der CH-Analyse sowie besonders aus den NMR-Spektren der Verbindungen eindeutig belegen.

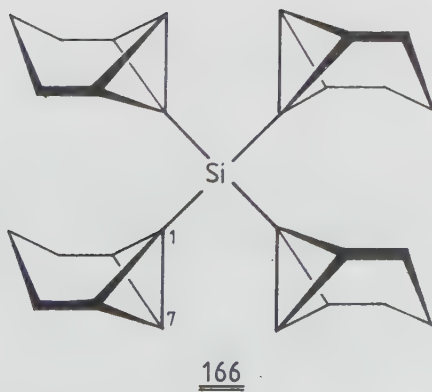
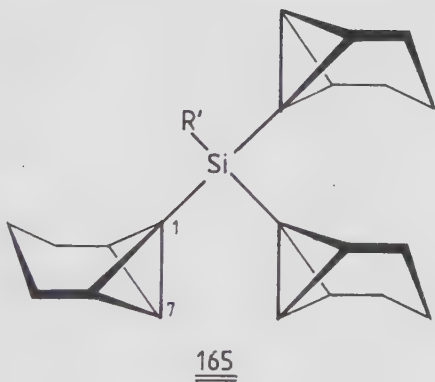
Tab. 15. Ausbeuten an 164-166 bei der Reaktion von 3 mit Chlorsilanen

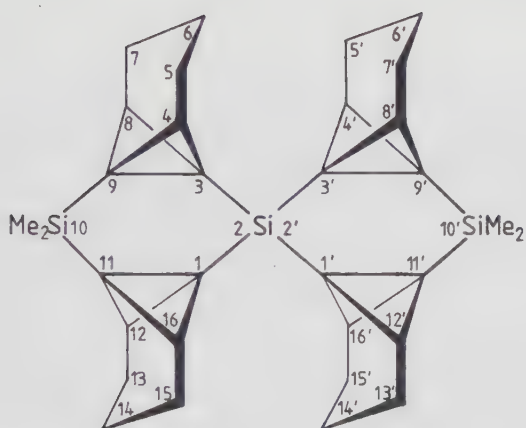
	<u>164a</u>	<u>164b</u>	<u>165a</u>	<u>165b</u>	<u>166</u>
% Ausbeute	100	66	37	53	74
Chlorsilan	Me_2SiCl_2	Ph_2SiCl_2	HSiCl_3	MeSiCl_3	SiCl_4



<u>164</u>	R
<u>a</u>	Me
<u>b</u>	Ph

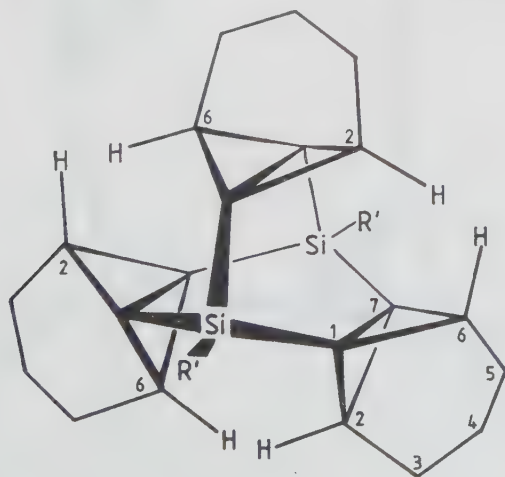
<u>165</u>	R'
<u>a</u>	H
<u>b</u>	Me





169

spektren der Rohprodukte die Molekülionen-Peaks von 170 nicht auf. Man erhält ausschließlich polymeres Material. Die Bildung dieser Verbindungen ist vermutlich durch sterische Hinderung so stark erschwert, daß nur noch die Oligomerisierung zum Zuge kommt. Betrachtet man ein Molekülmodell dieser



<u>170</u>	<u>a</u>	<u>b</u>
R'	H	Me

Tria-Propellane, so läßt sich erkennen, daß die 2- und 6-Wasserstoffatome der Tricycloheptan-Einheit in 170 eine starke gegenseitige Van-der-Waals-Repulsion ausüben und somit einer zwanglosen Ausbildung dieser Propellane entgegenwirken.

Die Strukturen der Propellane 167-169 leiten sich von den Daten von Verbrennungsanalyse, Infrarot- und Massenspektrum und besonders von den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren ab. Für 167a wurde die Konstitution zusätzlich röntgenografisch ermittelt. Abb. 7 gibt eine Darstellung der Struktur wieder, die aus den experimentell ermittelten Daten über ein Plot-Programm automatisch gezeichnet wurde.

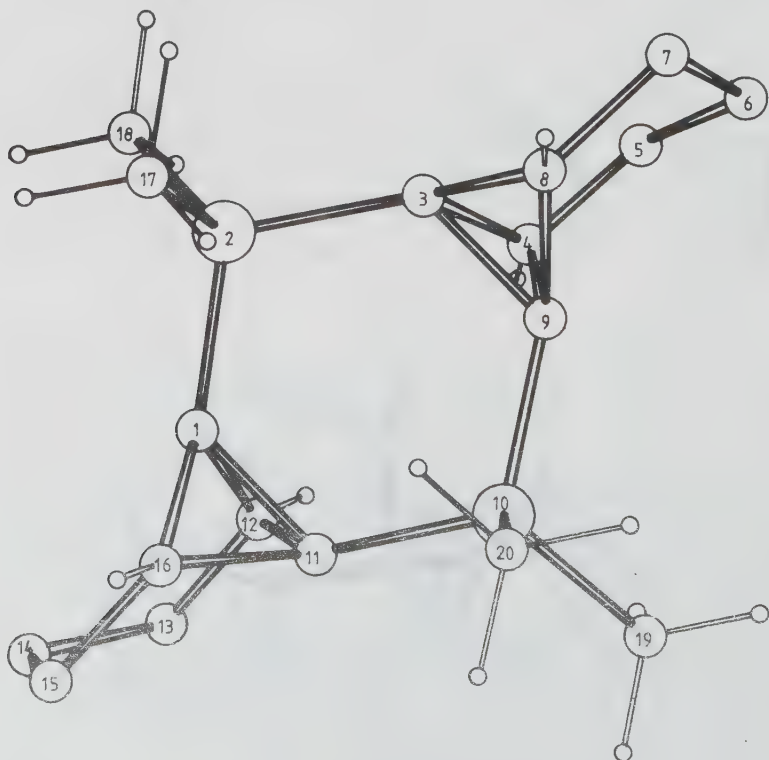
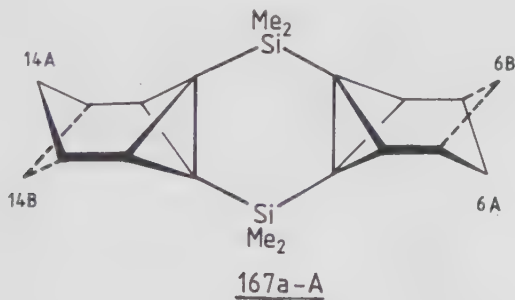


Abb. 7. Automatisch gezeichnete Darstellung der Struktur von 167a

2.4.3. Zur Struktur des Disila[4.1.1]propellans 167a

Die Struktur von 167a ergab sich aus den Röntgendaten (s. Exp. Teil) als zentrosymmetrisch. Sie wies eine Störung auf, die in 167a-A wiedergegeben ist: C-6 und C-14 vermögen zueinander zwei unterschiedliche Lagen einzunehmen, die mit C-6A und C-6B bzw. C-14A und C-14B angegeben sind. Diese

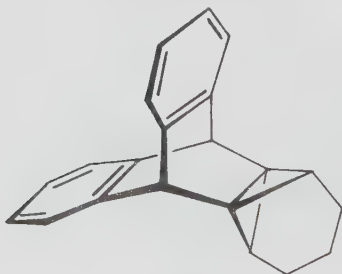


Störung im Kristall wirkt sich auf die Positionierung der Wasserstoffatome in 5- und 7-Stellung aus, die bei der Lösung und Verfeinerung der Struktur deshalb nicht mit einbezogen wurden. Letztere erfolgten mit den Programmsystemen MULTAN 80¹⁴⁶ und SHELX 76¹⁴⁷ mit einer Konvergenz von $R_{wF} = 0.071$. In Tab. 16 sind einige ausgesuchte Bindungsabstände und -winkel zusammengestellt, die noch näher kommentiert werden sollen. Die vollständigen Daten zur Röntgenstrukturanalyse von 167a finden sich im Experimentellen Teil zusammengestellt.

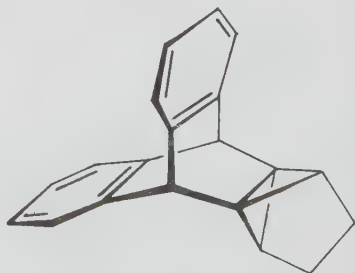
Tab. 16. Ausgewählte Bindungsabstände ($\text{\AA}$) und -winkel ($^\circ$) in 167a

C-3---C-9	1.572(5)	Winkel zwischen den Ebenen
C-3---C-4	1.520(6)	C-3-C-8-C-9 und C-3-C-4-C-9
Abstand von C-3 von der		(Bicyclobutan-Diederwinkel):
Ebene Si-2-C-4-C-8: 0.20		118.95

Auch das Disila-propellan 167a wies das Phänomen des invertierten Tetraeders auf ^{148,149}: Die Bindungen der vier Propellan-Kohlenstoffatome C-1, C-3, C-9 und C-11 weisen jeweils in eine Raumhälfte. Der Grad dieser Verzerrung läßt sich darstellen durch den Abstand des Zentralatoms von der nächstgelegenen Tetraederfläche. Für C-3 wird diese von den Positionen Si-2, C-4 und C-8 aufgespannt. Der Abstand von C-3 zu dieser Ebene beträgt 0.20 Å. Die Verzerrung des Systems ist hiermit etwas geringer als bei den [4.1.1]Propellanen 36a und 171, für welche entsprechende Werte von 0.31 bzw. 0.32 Å bestimmt wurden.



36a



171

Strukturuntersuchungen an Verbindungen mit Bicyclo-[1.1.0]butan-Einheiten, deren zentrale Bindungen nicht "über-spannt" sind, ergaben für diese Bindungslängen Werte zwischen 1.41 und 1.50 Å. Die Daten für die Bicyclo[1.1.0]butan-Seitenbindungen in diesen Systemen schwanken zwischen 1.49 und 1.54 Å ¹⁵⁰⁻¹⁵⁴. Bis auf einen Fall ¹⁵² sind die Zentralbindungen immer kürzer als die Seitenbindungen in den Bicyclo-[1.1.0]butanen. Dies kehrt sich ins Gegenteil, wenn die zentrale Bindung, wie in den bisher beschriebenen [3.1.1]- ²⁵ und [4.1.1]Propellanen ^{23,155}, überbrückt wird. In diesen

Modellen ist die C-1-C-3-Bindung der Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit stets die längste Bindung des Systems. Im Disilapropellan 167a ist der Abstand mit 1.57 Å besonders groß.

Entgegen dieser Anomalie, welche die [n.1.1]Propellane gegenüber den nicht überbrückten Bicyclo[1.1.0]butanen zeigen, reiht sich der Diederwinkel zwischen den Cyclopropanringen in 167a mit 119° gut in die Reihe der für Bicyclo[1.1.0]butane typischen Werte ein 150,152,154.

Sucht man nach spektroskopischen Eigenschaften, welche die von mir synthetisierten Disila[4.1.1]propellane von den nicht überspannten, silylsubstituierten Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptanen unterscheidet, so lassen sich bei den herkömmlichen Methoden wie Infrarot- und besonders NMR-Spektroskopie keinerlei Besonderheiten feststellen. Die Disila-propellane verhalten sich wie 1,7-disubstituierte Disila-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptane.

Vergleicht man jedoch die Photoelektronen(PE)-Spektren dieser Silicium-Verbindungen, so fällt auf, daß, wie in Tab. 17 angegeben, die ersten Ionisationspotentiale für die Silapropellane 167a und 169 deutlich unter denen der anderen vermessenen silylsubstituierten Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane liegen.

Tab. 17. Erste Ionisationspotentiale (in eV) silylsubstituierter Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane

Verb.:	<u>73</u>	<u>164a</u>	<u>164b</u>	<u>165a</u>	<u>163</u>	<u>162</u>	<u>167a</u>	<u>169</u>
IP ₁	8.43	8.40	8.40	8.40	8.40	8.30	7.82	7.69

Eine genaue Interpretation dieser Ergebnisse ist zur Zeit noch nicht möglich, da keine durch MO-Rechnungen gestützten Spektrenanalysen durchgeführt wurden. Unter Anwendung von *Koopmans* Theorem ¹⁵⁶ läßt sich jedoch aussagen, daß in

den Disila[4.1.1]propellanen 167a und 168 die höchsten besetzten Orbitale (HOMO's) energetisch über denen aller anderen untersuchten Silyl-bicyclo[1.1.0]butane liegen. Ob dieser Effekt als eine "allgemeine Propellan-Eigenschaft" angesehen werden muß oder durch die spezifischen Verhältnisse in den Verbindungen 167a und 168 bedingt wird, läßt sich noch nicht eindeutig beantworten.

2.4.4. Abschließende Betrachtungen

Cyclisierungsreaktionen mit Chlorsilanen werden in der Literatur beschrieben¹⁵⁷ und sind unter Ausbildung von Sechsringen begünstigt¹⁵⁸. Insofern ist die Reaktionssequenz zu den Disila[4.1.1]propellanen nichts Neues. Bemerkenswert ist jedoch die Tatsache, daß hier die Ringschluß-Reaktion, die zweifellos zu einem Sechsring mit beträchtlicher Spannung führt, in noch befriedigenden Ausbeuten abläuft.

Wie MO-Rechnungen von Wiberg¹⁴⁴ zeigen, versagen bei hochgespannten [n.1.1]Propellanen die herkömmlichen *ab initio*-Rechenprogramme mit STO3-G- und 4-31G-Basisätzen. Auch das Ergebnis der Bindungselektronendichte-Untersuchung des Aza-[3.1.1]propellans 48⁶⁰, das in Kap. 2.2.1.2. diskutiert wird, gibt teilweise Anlaß zu der Annahme, daß diese Methode bei den hochgespannten Propellanen unter Umständen nicht in allen Details den an sich bewährten Verfahren bei ungespannten Molekülen folgen kann. Hier muß man aber zukünftige Entwicklungen abwarten, ehe man klare Aussagen erhält.

Der bislang gesammelte Erfahrungsschatz über die Darstellbarkeit von [n.1.1]Propellanen und deren Stabilität läßt erwarten, daß das kleinste Homologe dieser Reihe, das [1.1.1]Propellan 172, durchaus existenzfähig sein sollte, wenn auch nur bei sehr tiefen Temperaturen¹⁴⁴.



172

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Physikalische Meßgeräte

Kernresonanzspektrometer: *Varian A 60*, *Varian EM 360*, und *Varian XL 100* für ^1H -NMR; *Varian XL 100* und *Bruker WP 80* für ^{13}C -NMR.

Alle Spektren wurden, wenn nicht gesondert bemerkt, gegen Tetramethylsilan (TMS) als inneren Standard aufgenommen.

IR-Spektrometer: *Leitz*, Modell III und *Perkin-Elmer*, Modell 125.

Massenspektrometer: *AEI MS 902*

2. Lösungsmittel und Reagenzien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt ¹⁵⁹. Tetrahydrofuran (THF) wurde von Kaliumhydroxid, anschließend von Natrium und letztlich von Kalium unter Zusatz von Benzophenon abdestilliert und unter Stickstoff-Atmosphäre gehandhabt.

Kalium-*tert*-butylat und *n*-Butyllithium sowie Diisopropylamin und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin wurden gekauft.

3. Synthese der 1-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1'-yl)aziridine 14

3.1. Ausgangsmaterialien

1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (4a) ¹⁵, *cis*- und *trans*-2,3-Dimethylaziridin ¹⁶⁰ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Aziridin und 2-Methylaziridin wurden käuflich erworben.

3.2. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 14

Zu 160 ml einer 1.47 M Lösung von *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) in Hexan tropfte man unter Stickstoffatmosphäre bei 0°C und heftigem Rühren langsam 1.1-1.5 Moläquiv. (bez. auf *n*-BuLi) an Aziridin 13 zu und ließ 30 min ohne Kühlbaditerrühren. Anschließend wurden die flüchtigen Anteile bei 35°C im Vak. abgezogen, wobei das gelbe, gallertartige Lithiumaziridid 12 zurückblieb. Dieses wurde unter Eisbadkühlung in 100 ml wasserfreiem THF gelöst und die Mischung mit einem Aceton-Trockeneisbad auf -35°C abgekühlt. Bei dieser Temp. wurden 0.22-0.36 Moläquiv. (bez. auf *n*-BuLi) 4a in 30 ml THF zutropft und die Lösung anschließend gerührt. Man entfernte bei 35°C die flüchtigen Anteile im Vak.. Aus dem Rohöl kondensierte man bei 0.001 Torr und einer Badtemp. von 100°C die Rohprodukte in eine auf -78°C gekühlte Falle. Anschließende fraktionierende Destillation lieferte die entsprechenden Aziridine 14.

3.3. Einzelergebnisse

1-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1'-yl)aziridin (14a)²⁰: Aus 11.7 g (272 mmol) Aziridin (13a), 152.5 ml (233 mmol) einer 1.53 M-Lösung von *n*-BuLi in Hexan erhielt man nach der angegebenen Arbeitsweise nach destillativer Aufarbeitung 5.50 g (52%) 14a als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 70°C/13 Torr.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.08 und 1.58 (AA'BB'-System; 4H, Aziridin-H), 1.23 (s, 6H; 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.40 (t, ³J = 3.3 Hz, 1H; 7'-H), 2.44 (enges m, 2H; 2'-H, 6'-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 9.00 (d; C-7'), 20.90 (t; C-3', C-5'), 21.48 (t; C-4'), 25.62 (t; C-2, C-3), 40.41 (d; C-2', C-6'), 46.37 (s; C-1').

MS (70 eV): m/e = 135 (45%, M⁺), 107 (35%), 106 (40), 93 (30), 92 (35), 91 (50), 80 (55), 79 (100).

C₉H₁₃N (135.2) Ber. C 79.95 H 9.69 N 10.36

Gef. C 79.38 H 9.77 N 9.99

2-Methyl-1-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1'-yl)aziridin (14b):
20.1 g (352 mmol) 2-Methylaziridin (13b), 160 ml einer 1.47 M
n-BuLi-Lösung in Hexan (235 mmol) und 10.0 g (77.8 mmol) 4a
ergaben nach der allgemeinen Vorschrift 7.46 g (64%) 14b
als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 19°C/0.01 Torr.

IR (Film): 2995, 2930, 2860, 1440, 1390, 736 cm⁻¹.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.94-1.57 (m, 3H; 2-H, 3-H), 1.13
(s, 3H; -CH₃), 1.26 (m, 6H; 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.42 (t,
³J = 2.5 Hz, 1H; 7'-H), 2.49 (m, 2H; 2'-H, 6'-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 9.04 (d; C-7'), 18.42 (q; -CH₃),
20.80 (t; C-3', C-5'), 21.50 (t; C-4'), 32.76 (t; C-3), 33.34
(d; C-2), 40.25, 40.70 (2d; C-2', C-6' mit unsicherer Zuord-
nung), 45.96 (s; C-1').

MS (70 eV): m/e = 149 (20%, M⁺), 134 (10%), 91 (20),
81 (100), 79 (40), 54 (25), 42 (50), 41 (80), 39 (35), 27 (20).

C₁₀H₁₅N (149.2) Ber. C 80.48 H 10.13 N 9.39

Gef. C 80.66 H 10.22 N 9.56

Ber. 149.12045 Gef. 149.120 (MS)

cis- und trans-2,3-Dimethyl-1-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-
1'-yl)aziridin (14c und 14d): 9.24 g (130 mmol) cis-2,3-Di-
methylaziridin (13c), 14.3 g (143 mmol) Diisopropylamin,
160 ml (235 mmol) einer 1.47 M Lösung von n-BuLi in Hexan
und 10.0 g (77.8 mmol) 4a wurden nach der allgemeinen Vor-
schrift behandelt. Die destillative Aufarbeitung ergab 2.50 g
(20%) einer (78:22)±3 - Mischung aus 14c und 14d als farb-
lose Flüssigkeit vom Sdp 21°C/0.01 Torr.

C₁₁H₁₇N (163.1) Ber. C 80.93 H 10.49 N 8.58

Gef. C 80.63 H 10.47 N 8.70

Ber. 163.1361 Gef. 163.135 (MS)

9.48 g (133 mmol) trans-2,3-Dimethylaziridin, 16.7 g
(167 mmol) Diisopropylamin, 160 ml (235 mmol) einer 1.47 M
n-BuLi-Lösung in Hexan und 11.0 g (85.5 mmol) 4a ergaben
nach der allgemeinen Vorschrift nach destillativer Auf-
arbeitung 4.43 g (32%) eines (89:11)±2 - Gemisches aus 14d
und 14c als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 20-21°C/0.01 Torr

Gef. 163.135 (MS), Gef. C 80.45 H 11.06 N 8.56

14c-¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.95-1.50 (m, 2H; 2'-H, 3-H), 1.07 (d, ³J = 6 Hz, 6H; 2-CH₃, 3-CH₃), 1.30 (m, 6H; 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.41 (t, ³J = 3 Hz, 1H; 7'-H), 2.45 (m, 2H; 2'-H, 6'-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 9.06 (d; C-7'), 13.06 (q; -CH₃), 20.89 (t; C-3', C-5'), 21.52 (t; C-4'), 36.99 (d; C-2, C-3), 40.50 (d; C-2', C-6'), 45.89 (s; C-1').

MS (70 eV): m/e = 179 (65%, M⁺ + 0), 163 (45%, M⁺), 110 (55), 97 (55), 81 (40), 70 (50), 69 (60), 67 (4), 56 (80), 55 (85), 54 (60), 42 (45), 41 (100).

14d-¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.88-1.52 (m, 2H; 2-H, 3-H), 1.15 (d, ³J = 6 Hz, 6H; 2-CH₃, 3-CH₃), 1.26 (m, 6H; 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.46 (t, ³J = 3 Hz, 1H; 7'-H), 2.27 und 2.75 (2m, 2H; 2'-H, 6'-H mit unsicherer Zuordnung).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 9.79 (d; C-7'), 14.19, 18.33 (2q; 2-CH₃, 3-CH₃ mit unsicherer Zuordnung), 20.63, 20.78, 21.03 (3t; C-3', C-4', C-5' in unbekannter Reihenfolge), 39.63 (s; C-1'), 37.62, 40.04 (2d; C-2, C-3 mit unsicherer Zuordnung), 40.60, 43.23 (2d; C-2', C-6' mit unsicherer Zuordnung).

MS (70 eV): m/e = 163 (25%, M⁺), 148 (20%), 81 (55), 80 (20), 79 (30), 67 (25), 56 (85), 55 (45), 54 (30), 41 (100), 39 (35).

Die Zusammensetzung der 14c/d-Gemische wurde durch ¹H-NMR-Integration der Signale für 2'-H und 6'-H bestimmt.

3.4. Thermolyse der Aziridine 14

100-ng-Proben der Aziridine 14a und b sowie der beiden Mischungen aus 14c und 14d wurden zusammen mit definierten Mengen an Anisol und jeweils 0.50 ml C₆D₆ in ein dickwandiges NMR-Rohr eingeschmolzen und bei 160.7°C im Colora Ulthermostat (Temperaturkonstanz ± 0.15°C) thermolysiert. Der thermische Zerfall der Aziridine 14 wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Die durch ¹H-NMR-Integration gegen

den inneren Standard Anisol ermittelte Ausbeute an 2-Cyclohexen-1-carbonitril (24) lag in allen beobachteten Fällen zwischen 90 und 100%. Ethylen wurde durch sein $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei $\delta = 5.22$ ⁷ erkannt. Propen, *cis*- und *trans*-2-Buten wurden gaschromatografisch durch Vergleich der Retentionszeiten von authentischem Material nachgewiesen.

Die quantitative Bestimmung der Verhältnisse von *cis*- und *trans*-2-Buten aus den beiden 14c/d-Mischungen erfolgte gaschromatografisch. Hierzu wurden die Probenröhrchen auf 0°C abgekühlt, aufgeschnitten und mit einer vorgekühlten Spritze kleine Teile des Inhalts entnommen und in den Gaschromatografen injiziert (Varian aerograph 1400, 66-m-Glas-kapillare, 30% Silbernitrat in Glycerin; Säulentemperatur 25°C). Die Chromatogramme wurden fotokopiert, die entsprechenden Signale ausgeschnitten und gewogen. Es ergaben sich 25c:d-Verhältnisse von (78:22)±1 bzw. (12:88)±1.

Die Reindarstellung des Cyclohexen-Derivats 24 gelang durch Bombenrohrthermolyse von 0.500 g (3.35 mmol) 14b in 5 ml Benzol nach 24 h bei 160.7°C. Aus dem hierbei erhaltenen Rohprodukt wurden die flüchtigen Anteile im Vak. abgezogen und anschließend bei 85°C (Bad)/13 Torr 280 mg (78%) 24 als farblose Flüssigkeit überdestilliert.

IR (Film): 3030, 2930, 2860, 2230, 2200, 1765, 1695, 1445, 1430, 1040, 923, 913, 890, 880, 798, 726, 693 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.50$ (m, 6H; 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 2.68 (m, 1H; 3-H), 5.04-5.83 (m, 2H; 1-H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 19.96$ (t; C-5), 24.18 (t; C-4), 26.36 (t; C-6), 26.46 (d; C-3), 121.32 (d; C-1), 131.10 (d; C-2), 159.96 (s; -CN).

MS (70 eV): $m/e = 107$ (65%, $\text{M}^{+\bullet}$), 106 (35%), 92 (60), 80 (75, $\text{M}^{+\bullet} - \text{HCN}$), 79 (55), 67 (50), 54 (60), 41 (100).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ (107.2) Ber. C 78.46 H 8.47 N 13.07

Gef. C 78.65 H 8.64 N 12.88

Ber. 107.0735 Gef. 107.073 (MS)

3.4.1. Kinetische Untersuchungen und Bestimmung der Zerfallskonstanten

Je 100-mg-Proben der Aziridine 14a und 14b sowie der beiden Mischungen aus 14c und 14d in jeweils 0.50 ml 1,2-Dichlorbenzol wurden mit definierten Mengen an Anisol in ein dickwandiges NMR-Röhrchen eingeschmolzen und im Ultrathermostaten bei 140.3° bzw. 160.7°C der Thermolyse unterworfen. Nach definierten Zeitintervallen wurde das Verhältnis Gesamtolefin zu Anisol durch ¹H-NMR-Integration bestimmt. Das Signal der Methoxygruppe von Anisol diente hierbei als innerer Standard. Aus jeweils 10 Einzelmessungen für Standard- und Meßbande ergaben sich die Mittelwerte der Integrale. Für jeden zu bestimmenden k-Wert wurden 8 bis 10 solcher Zeit-Umsatz-Punkte ermittelt, wobei der Reaktionsablauf bis mindestens 60% Gesamtumsatz an 14 beobachtet wurde. Aus dem Verhältnis von Gesamtolefin zu Standard zum Zeitpunkt t (I_t) und diesem Verhältnis nach 10 Halbwertszeiten (I_∞) lassen sich die Wertepaare von Zeit (t) und $\ln I_\infty/(I_\infty - I_t)$ ermitteln. Diese Daten sind für den thermischen Zerfall des Aziridins 14a in Tab. 18 zusammengestellt.

Tab. 18. Integralverhältnisse I_t und $\ln I_\infty/(I_\infty - I_t)$ zur Zeit t bei der Thermolyse von 14a in 1,2-Dichlorbenzol bei 140.3°C

X: Zeit (s)	I_t	Y: $\ln I_\infty/(I_\infty - I_t)$
0	0.000	0.000
1800	0.069	0.034
3600	0.182	0.093
5400	0.306	0.161
7200	0.433	0.237
9000	0.606	0.349
10800	0.686	0.406
13500	0.829	0.516
17100	0.971	0.640
∞	2.054	-----

Zur Ermittlung der RG-Konstanten 1. Ordnung k , wurde in einem Diagramm auf der Abszisse die Zeit (s) gegen den zugehörigen Ordinatenwert $\ln I_{\infty}/(I_{\infty}-I_t)$ aufgetragen. Für die so erhaltene Punkteschar wurde unter Annahme einer linearen Regression die statistisch errechnete Trendlinie (Fehlerausgleichsgerade) ermittelt. Abb.8 stellt dies für den Grundkörper 14a dar. Aus der Steigung der Geraden ergaben sich die in Tab. 4 (S. 14) angegebenen RG-Konstanten 1. Ordnung in der Einheit s^{-1} . Der Fehler für die k -Werte beträgt im Falle von 14a und 14b etwa 7%, bei 14c und 14d etwa 15%.

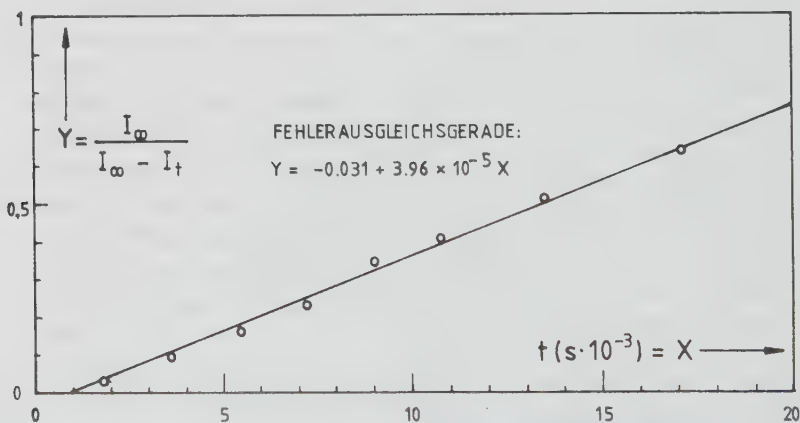


Abb.8. Grafische Darstellung der Wertepaare von Tab.18

3.4.2. Bestimmung der Aktivierungsparameter für den thermischen Zerfall von 14a und 14b

Für die Aziridine 14a und 14b wurden die k -Werte bei zwei verschiedenen Temperaturen (140.3 und 160.7°C) bestimmt. Durch Auftragen von $\ln k$ gegen $1/T$ (T = absolute Temp.) läßt sich aus der Steigung der Geraden nach Gleichung 8 die Arrhenius-Aktivierungsenergie E_a bestimmen. R bedeutet

$$\text{Gl. 8} \quad \ln k = - \frac{E_a}{RT} + \ln A$$

hierbei die allgemeine Gaskonstante und A den Frequenzfaktor. Aus E_a läßt sich die jeweilige Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ gemäß Gleichung 9 berechnen.

$$\text{Gl. 9} \quad E_a = \Delta H^\ddagger + RT$$

Die Aktivierungsentropien $\Delta S^\ddagger$ folgen aus der Gleichung 10¹⁶¹.

$$\text{Gl. 10} \quad \frac{\Delta S^\ddagger}{4.576} = \log k - 10.753 - \log T + \frac{E_a}{4.576 T}$$

Die auf diese Weise erhaltenen Daten finden sich in Tab. 4 (S. 14) zusammengestellt.

4. Synthese der Aza[3.1.1]propellane 43

4.1. Synthese der Ausgangsverbindungen

1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (4a)¹⁵ und die N-Methylisindole 40a-c⁵⁷ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

4.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu 6.94 g (68.6 mmol) Diisopropylamin tropfte man unter Stickstoffatmosphäre bei 0°C unter kräftigem Rühren 40.3 ml (62.0 mmol) einer 1.53 M Lösung von n-BuLi in Hexan. Anschließend ließ man 30 min bei Raumtemp. weiterrühren und entfernte bei 35°C die flüchtigen Anteile im Vak., wobei Lithiumdiisopropylamid (LDA) als weißer Festkörper zurückblieb. Diesen löste man bei 0°C mit 100 ml wasserfreiem THF und kühlte die Mischung mit einem Trockeneis/Aceton-Bad auf

- 35°C ab. Hierzu fügte man eine Lösung von 38.9 mmol bzw. 15.6 mmol an Isoindol 40 in 50 ml THF und tropfte anschließend 5.00 g (38.9 mmol) 4a in 50 ml THF langsam zu. Man ließ auf Raumtemp. kommen und zog nach 12 h das THF bei 35°C im Vak. ab. Der Rückstand wurde in 150 ml Ether aufgenommen und die restlichen metallorganischen Verbindungen durch Zugabe von 100 ml dest. Wasser zerstört. Man trennte ab, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether und trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wurde anschließend durch Destillation oder Kristallisation gereinigt.

4.3. Einzelergebnisse

12-Methyl-12-aza-benzo[*j*]pentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}] - dodec-10-en (43a): Aus 2.05 g (15.6 mmol) 2-Methylisoindol (40a) erhielt man nach der allgemeinen Vorschrift ein Rohöl, aus dem sich bei 90°C (Bad)/0.001 Torr eine schwach gelbe Flüssigkeit herausdestillieren ließ. Lösen in wenig Pentan lieferte im Gefrierfach 0.87 g (25%) farbloser Kristalle vom Schmp. 108-110°C.

IR (KBr): 3030, 2920, 2830, 1445, 1420, 967, 935, 798, 760, 753, 702, 672 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.22 (m, 6H; 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 1.59 (m, 1H; 7-H), 1.89 (s, 3H; N-CH₃), 4.04 (s, 2H; 1-H, 9-H), 4.47 (m, 1H; 3-H), 7.15 (s, 4H; Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.38 (t; C-5), 22.72 (t; C-6), 23.17 (t; C-4), 27.59 (s; C-2, C-8), 34.44 (q; N-CH₃), 59.91 (d; C-7), 65.27 (d; C-3), 70.45 (d; C-1, C-9), 123.52, 126.49 (d; Aromaten-C), 142.42 (s; C-10, C-11).

MS (70 eV): m/e = 223 (100%, M⁺), 222 (25%), 194 (35) 182 (95), 181 (25), 167 (25), 165 (30), 161 (25), 42 (85).

C₁₆H₁₇N (223.3) Ber. C 86.05 H 7.67 N 6.27

Gef. C 85.56 H 7.79 N 6.17

Ber. 223.1361 Gef. 223.133 (MS)

1,12-Dimethyl-12-aza-benzo[j]pentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]dodec-10-en (43b): Nach der allgemeinen Vorschrift erhielt man aus 5.65 g (38.9 mmol) 1,2-Dimethylisoidol 40b ein Rohprodukt, aus dem sich 5.63 g (61%) an 43b bei 100°C (Bad)/0.001 Torr als gelbes Öl abdestillieren ließen.

IR (Film): 3020, 2920, 2850, 1450, 1440, 755, 735 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.18 (m, 6H; 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 1.51 (s, 3H; -CH₃), 1.73 (s, 3H; N-CH₃), 1.92 (dt, J = 5.5 Hz und J = 3 Hz, 1H; 7-H), 3.98 (s, 1H; 9-H), 4.57 (dt, J = 5.5 Hz und J = 3 Hz, 1H; 3-H), 7.10 (m, 4H; Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.39 (q; 1-CH₃), 20.35 (t; C-5), 22.78 (t; C-6), 23.14 (t; C-4), 26.47 (s; C-8), 31.32 (s; C-2), 32.59 (q; N-CH₃), 58.94 (d; C-7), 65.30 (d; C-9), 69.85 (d; C-3), 73.66 (s; C-1), 121.88, 123.09, 126.12, 126.37 (4d; Aromaten-C), 143.27 (s; C-10), 144.60 (s; C-11).

MS (70 eV): m/e = 237 (100%, M⁺), 236 (40%), 222 (45), 208 (40), 56 (80).

C₁₇H₁₉N (237.4) Ber. C 86.03 H 8.07 N 5.90

Gef. C 79.83 H 7.63 N 5.67

Ber. 237.15175 Gef. 237.150 (MS)

1,9,12-Trimethyl-12-aza-benzo[j]pentacyclo[7.2.1.-0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]dodec-10-en (43c): Aus 6.19 g (38.9 mmol) 1,2,3-Trimethylisoidol (40c) erhielt man nach der allgemeinen Vorschrift ein Rohprodukt, aus dem bei 100°C (Bad)/0.001 Torr noch verunreinigtes 43c herausdestilliert wurde. Nach Lösen in heißem Acetonitril schieden sich beim Abkühlen 5.18 g (53%) 43c als farblose Kristalle vom Schmp. 106°C ab.

IR (KBr): 3030, 2920, 2850, 1440, 1370, 1245, 1185, 1170, 767, 678 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (m, 6H; 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 1.51 (s, 6H; 1-C₃, 9-CH₃), 1.58 (s, 3H; N-CH₃), 1.90 (dt, J = 5.5 Hz und J = 3 Hz, 1H; 7-H), 4.54 (dt, J = 5.5 Hz und J = 3 Hz, 1H; 3-H), 7.05 (m, 4H; Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 16.25 (q; 1- CH_3 , 9- CH_3), 20.38 (t; C-5), 22.96 (t; C-6), 23.34 (t; C-4), 30.62 (q; N- CH_3), 31.28 (s; C-2, C-8), 58.32 (d; C-7), 65.70 (d; C-3), 72.88 (s; C-1, C-9), 121.63, 126.18 (2d; Aromaten-C), 145.48 (s; C-10, C-11).

MS (70 eV): m/e = 251 (25%, $\text{M}^{+\bullet}$), 236 (40%), 147 (45), 56 (100), 43 (20).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}$ (251.4) Ber. C 86.01 H 8.42 N 5.57

Gef. C 85.97 H 8.67 N 5.29

Ber. 251.1674 Gef. 251.165 (MS)

4.4. Thermolyse des Aza[3.1.1]propellans 43c

0.55 g (2.19 mmol) 43c in 10 ml Benzol wurden im Bombenrohr 60 h bei 140°C gehalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein Öl mit den Isomeren 1,9,12-Trimethyl-12-aza-benzo[j]tricyclo[7.2.1.0^{2,7}]dodeca-2,7,10-trien (44), 1,9,12-Trimethyl-12-aza-benzo[j]tetracyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8-exo}]dodeca-3,10-dien (45) und einer nicht identifizierten Verbindung im Verhältnis 72:22:6, dessen Zusammensetzung sich bei der Kurzwegdestillation bei 90°C (Bad)/0.001 Torr nicht veränderte.

100 mg (0.40 mmol) 43c in 0.50 ml C_6D_6 ergaben im zuvor ausgeheizten und mit Ammoniak-Gas gespülten abgeschmolzenen Rohr unter den gleichen Reaktionsbedingungen nach 24 h ausschließlich 44 und die unbekannte Verbindung im Verhältnis 80:20.

Die Produktverhältnisse wurden durch ^1H -NMR-Integration der jeweiligen N-Methylgruppen-Signale bestimmt.

44- ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.15-2.34 (m, 15H): (m, 6H; 4- H_2 , 5- H_2 , 6- H_2), 1.43 (s, 3H; CH_3), 1.51 (s, 3H; CH_3), 2.11 (s, 3H; N- CH_3), 5.23 (m, 1H; 8-H), 5.87 (m, 1H; 3-H), 7.08 (m, 4H; Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 18.54, 19.17 (2q; 1- CH_3 , 9- CH_3 oder umgekehrt), 23.02 (t; C-5), 26.59 (t; C-4 oder C-6), 28.11 (q; N- CH_3), 29.99 (t; C-6 oder C-4), 64.33, 66.94 (s; C-1, C-9 oder umgekehrt), 117.49, 120.34, 123.88, 124.91, 125.61,

126.00 (6d; C-3, C-8, Aromaten-C, in unbekannter Reihenfolge), 130.94, 134.15, 145.93, 150.20 (4s; C-2, C-7, C-10, C-11, in unbekannter Reihenfolge).

Verbrennungsanalyse des 72:22:6-Gemisches:

$C_{18}H_{21}N$ (251.4) Ber. C 86.01 H 8.42 N 5.57

Gef. C 85.76 H 8.53 N 5.36

NMR-Daten der nicht identifizierten Verbindung

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.25 (m, 6H), 1.60 (s, 3H; $-CH_3$), 1.77 (s, 3H; $-CH_3$), 2.58 (s, 3H; $N-CH_3$), 3.34 (enges m, 1H), 3.50 (m, 1H), 3.78 (enges m, 1H), 5.32-5.70 (breites m, 2H), 7.13 (enges m, 4H; Aromaten-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 15.08 (q), 24.26, 26.1, 31.2, 32.6, 40.5, 51.0, 60.6, 74.3, 116.2, 118.3, 124.6, 129.4, 137.0, 145.0, 156.9.

45 konnte unabhängig durch Reaktion von 43c mit Trimethylchlorsilan erhalten werden: 0.33 g (1.33 mmol) 43c wurden in 50 ml Ether 24 h mit 4.35 g (40.0 mmol) Trimethylchlorsilan gerührt und anschließend mit 2 N Natronlauge aufgearbeitet. Nach Abtrennen und Waschen der wäßrigen Phase mit Ether wurden die vereinigten Etherphasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vak. erhielt man quantitativ 45, das bei 100°C/0.001 Torr durch Kurzwegdestillation gereinigt wurde.

IR (Film): 3030, 2970, 2920, 2845, 2765, 1635, 1445, 1370, 1205, 797, 752, 723, 691 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.25 (d, J = 3.2 Hz, 1H; 8-H), 1.32-2.17 (m, 13H; 5-H₂, 6-H₂, Sing. bei 1.38 f. CH_3 , Sing. bei 1.44 f. CH_3 Sing. bei 1.63 f. $N-CH_3$), 2.97 (m, 1H; 7-H), 5.15-5.54 (m, 1H; 4-H), 5.72 (d, 3J = 10.5 Hz, 1H; 3-H), 7.08 (m, 4H; Aromaten-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 12.21, 13.48 (2q; 1- CH_3 , 9- CH_3 , oder umgekehrt), 20.45 (t; C-6), 21.90 (t; C-5), 27.78 (d; C-8), 28.11 (q; $N-CH_3$), 35.29 (s; C-2), 39.29 (d; C-7), 69.39, 70.94 (2s, C-1, C-9, oder umgekehrt), 120.37, 121.31, 123.55,

125.12, 125.28, 126.64 (6d; C-3, C-4, Aromaten-C in unbekannter Reihenfolge), 149.36, 150.63 (2s; C-10, C-11, oder umgekehrt).

MS (70 eV): m/e = 251 (40%, M⁺), 172 (80%), 145 (85), 109 (70), 56 (55), 43 (100).

C₁₈H₂₁N (251.4) Ber. C 86.01 H 8.42 N 5.57

Gef. C 85.71 H 8.23 N 5.74

5. Weitere Abfangversuche in der Reaktion von 4a mit Basen

5.1. Ausgangsmaterialien

Tetracyclon (49), Furan-2-carbonsäure-methylester (51d), Cyclohexen (62) und Cyclohepta-1,3,5-trien (63) wurden käuflich erworben. Das Sila-cyclopentadien 50¹⁶², Dimethylfulven (52)¹⁶³, N,α-Diphenylnitron (53b)¹⁶⁴, Phenylazid (54a)¹⁶⁵ und Trimethylsilylazid (54b)¹⁶⁶ sowie N-(Diphenylmethyl)-methyamin (58)¹⁶⁷ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

5.2. Allgemeine Arbeitsvorschriften

5.2.1 Amidbasen

Gemäß der unter 4.2. beschriebenen allgemeinen Vorschrift stellte man sich eine Lösung von LDA bzw. Lithium-tetramethylpiperidid (LTMP) in THF bei -35°C her, fügte den Abfänger hinzu und tropfte anschließend das Chlorid 4a zu. Die weitere Arbeitsweise folgte der Vorschrift auf S. 117f.

5.2.2. Kalium-tert-butylat (KO-t-Bu)

Zu 21.8 g (195 mmol) KO-t-Bu in 100 ml wasserfreiem THF gab man unter Stickstoffatmosphäre bei 0°C oder Raumtemp. den Abfänger und 5.00 g (38.9 mmol) 4a. Die weitere Aufarbeitung nach 24 h Reaktionszeit erfolgte wie unter Kap. 4.2. beschrieben.

Bei Verwendung der unter 5.1. angegebenen Abfänger in der Reaktion von 4a mit Basen, ergaben sich weder bei der Reaktion mit Amidbasen, noch mit K₀-*t*-Bu Hinweise auf das Entstehen der gewünschten Addukte an 5.

Aus 2.88 g (25.0 mmol) Trimethylsilylazid (54b) erhielt man nach der Arbeitstechnik 5.2.2. 3.3 g (51%) an 2-Cyclohepta-1,3-dienyl-vinyl-ether (60), dessen Identität durch Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums mit jenem von authentischem Material sichergestellt wurde ^{73,74}.

6. Modelle für die Hofmann-Eliminierung

6.1. Synthese der Ausgangsmaterialien

Die *N*- und *S*-substituierten Tricycloheptane 1-Dimethylamino-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (64a) und 1-Methylthio-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (64b) sowie das Ammoniumsalz Trimethyl-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ammonium-iodid (65a) wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert ^{15, 20}.

Diphenyl-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1'-yl)phosphin (64c): Von 40 ml (60.1 mmol) einer 1.5 M Lösung von *n*-BuLi in Hexan wurde im Vak. das Lösungsmittel entfernt und unter Eisbadkühlung durch 50 ml wasserfreien Ether ersetzt. Zur Base fügte man 3.80 g (40.4 mmol) Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (2) und ließ über Nacht unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemp. rühren. Anschließend tropfte man bei 0°C 6.60 g (30.0 mmol) *P*-Chlor-diphenylphosphin in 100 ml Ether zu. Man ließ 24 h unter Schutzgas ohne Kühlung weiterrühren. Nach Zugabe von 20 ml dest. Wasser wurde abgetrennt, die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das erhaltene Rohöl durch Destillation bei 180-200°C (Bad)/0.001 Torr vom Rückstand befreit.

Aus einem Gemisch von Cyclohexan, Benzol und Pentan im Verhältnis 1:1:10 fielen 3.40 g (33%) 64c als farblose Kristalle vom Schmp. 70-71°C an.

IR (KBr): 3050, 2900, 2850, 1470, 1440, 1425, 798, 765, 742, 690 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.47 (m, 6H; 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.72 (m, 1H; 7'-H), 2.28 (m, 2H; 2'-H, 6'-H), 7.30 (m, 10H; Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.77 (s; d, ¹J_{PC} = 20.62 Hz, C-1'), 12.69 (d; d, ²J_{PC} = 1.51 Hz, C-7'), 20.59 (t; C-4'), 20.82 (t; C-3', C-5'), 44.84 (d; d, ²J_{PC} = 8.06 Hz, C-2', C-6'), 127.75 (d; C-4), 128.01 (d; C-3, C-5), 132.83 (d; d, ²J_{PC} = 18.57 Hz, C-2, C-6), 137.74 (s; d, ¹J_{PC} = 9.55 Hz, C-1).

MS (70 eV): m/e = 278 (100%, M⁺), 277 (25%), 242 (70), 200 (60), 199 (100), 186 (50), 185 (50), 183 (100), 108 (90), 91 (60).

C₁₉H₁₉P (278.3) Ber. C 81.99 H 6.88

Gef. C 82.02 H 7.11

Methyl-diphenyl-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1'-yl)phosphonium-iodid (65c): Zu 0.360 g (1.30 mmol) 64c gab man unter Stickstoffatmosphäre und Lichtausschluß 3.00 ml (48.2 mmol) frisch destilliertes Methyljodid und ließ 2 d rühren. Der weiße Niederschlag von 65c wurde unter Schutzgas abgefrittet und mehrmals mit wasserfreiem Ether gewaschen.

Trocknen bei Raumtemp. und 0.001 Torr ergab 0.54 g (100%) 65c als farblose Kristalle vom Schmp. 240°C.

IR (KBr): 3030, 2920, 2850, 1430, 1115, 923, 745, 687 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.69 (m, 6H; 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.82 (d, ²J_{PH} = 14.5 Hz, 3H; -CH₃), 2.84 (m, 2H; 2'-H, 6'-H), 3.82 (dt, ³J_{PH} = 23.7 Hz, ³J_{CH} = 3.5 Hz, 1H; 7'-H), 7.74 (m, 10H; Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.99$ (s; d, $^1J_{\text{PC}} = 95.24$ Hz, C-1'), 10.47 (d; d, $^2J_{\text{PC}} = 78.25$ Hz, C-7'), 19.60 (t; C-3', C-5'), 20.00 (t; C-4'), 21.72 (q; d, $^1J_{\text{PC}} = 6.09$ Hz, $-\text{CH}_3$), 46.39 (d; d, $^2J_{\text{PC}} = 2.51$ Hz, C-2', C-6'), 119.85 (s; d, $^1J_{\text{PC}} = 92.04$ Hz, C-1), 130.15 (d; d, $^2J_{\text{PC}} = 12.72$ Hz, C-2, C-6), 132.69 (d; d, $^3J_{\text{PC}} = 10.59$ Hz, C-3, C-5), 134.75 (d; d, $^4J_{\text{PC}} = 2.94$ Hz, C-4).

MS (70 eV): $m/e = 293$ (10%, M^{+}), 200 (80%), 185 (40), 183 (60), 92 (50), 91 (100), 79 (75), 77 (45).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{IP}$ (420.3) Ber. C 57.16 H 5.28

Gef. C 57.04 H 5.47

Dimethyl-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)sulfonium-iodid (65b): Analog zu 65c erhielt man aus 3.17 g (22.6 mmol) 64b und 100 ml (160 mmol) Methyljodid 5.53 g (87%) 65b als farblose quadratische Plättchen vom Schmp. 145 $^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr): 2950, 2850, 1420, 1330, 1030, 797, 777 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.57$ (m, 6H; 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 3.29-3.47 (m, 1H; 7-H), 3.47 (s, 6H; CH_3), 3.50 (m, 2H; 2-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -3.02$, 14.82, 18.23, 20.74 (t; C-3, C-5), 48.20 (d; C-2, C-6).

MS (70 eV): $m/e = 142$ (100%), 141 (15), 140 (15), 127 (25), 125 (15), 95 (10), 93 (10), 91 (15).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{IS}$ (282.2) Ber. C 38.31 H 5.36 S 11.36

Gef. C 38.37 H 5.67 S 11.62

6.2' Versuche zur β -Eliminierung an 65

Zu 14.3 mmol $n\text{-BuLi}$ wurde unter Stickstoffatmosphäre bei 0 $^{\circ}\text{C}$ eine Suspension von 2.90 mmol an 65 in 50 ml THF getropft. Man ließ 12 h ohne Kühlung weiterrühren, fügte 100 ml Ether und 20 ml dest. Wasser zu und trennte ab. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit Ether gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde einer Kurzwegdestillation bei 80-100 $^{\circ}\text{C}$ (Bad)/13 Torr unterworfen. Die so erhaltenen Öle enthielten keine Butyl-

verbindung 67, sondern die Entalkylierungsprodukte 64a und 64b. Im Falle von 65c ließ sich 64c im Destillationsrückstand erkennen. Die Massenspektren der Rohprodukte wiesen in keinem Fall den Molekülionen-Peak $m/e = 150$ von 67 auf. Die Entalkylierungsprodukte 64a²⁰ und 64b¹⁵ wurden durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von authentischem Material identifiziert.

7. Modelle zur fluoridionen-induzierten Desilylierung

7.1. Ausgangsmaterialien

1-Trimethylsilyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (73)¹⁶ und *p*-Toluolsulfonsäurebromid¹⁶⁸ wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. *p*-Toluolsulfonsäurechlorid wurde käuflich erworben.

1-Chlor-7-trimethylsilyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (72a): Von 133 ml (200 mmol) einer 1.5 M Lösung von *n*-BuLi in Hexan wurde bei 35°C im Vak. das Lösungsmittel entfernt und durch 200 ml wasserfreien Ether ersetzt. Anschließend fügte man 25.0 g (150 mmol) 73 zu und ließ 5 d unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemp. rühren. Die etherische Lösung des 1-Lithio-7-trimethylsilyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptans (74) wurde unter Schutzgas in einen Tropftrichter überführt und bei Raumtemp. zu einer Lösung von 38.1 g (200 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 300 ml wasserfreiem Ether gegeben, wobei das Lösungsmittel in einem Trockeneiskühler am Rückfluß siedete. Nach 2 h fügte man 100 ml dest. Wasser zu, trennte ab, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether und trocknete die vereinigten Etherphasen über Kaliumcarbonat. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man bei der Destillation über eine 40-cm-Vigreux-Kolonne 11.3 g (38%) an 72a als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 77°C/13 Torr.

IR (Film): 2930, 1443, 1245, 1210, 1154, 1045, 916, 840, 785, 750 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.09 (s, 9H; Si- CH_3), 1.38 (breites m, 6H; 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 2.61 (m, 2H; 2-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -1.68 (q; Si- CH_3), 10.51 (s; C-7), 19.72 (s; C-1), 19.81 (t; C-3, C-5), 20.21 (t; C-4), 47.33 (d; C-2, C-6).

MS (70 eV): m/e = 202 (10%, M^{+} mit ^{37}Cl), 200 (30%, M^{+} mit ^{35}Cl), 187 (10), 185 (30), 157 (10), 149 (45), 121 (15), 95 (40), 93 (100), 92 (30), 91 (75), 79 (15), 73 (75), 45 (10), 43 (10).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ClSi}$ (200.8) Ber. C 59.82 H 8.53

Gef. C 59.94 H 8.51

1-Brom-7-trimethylsilyl-tricyclo[4.1.0. 2,7]heptan (72b):

In völlig analoger Weise erhielt man aus 50.8 g (306 mmol) 73, 310 mmol *n*-BuLi und 70.9 g (310 mmol) *p*-Toluolsulfonylbromid 33.7 g (45%) 72b als farbloses Öl vom Sdp. 90-93 $^{\circ}\text{C}$ /13 Torr.

IR (Film): 2990, 2930, 2850, 1480, 1460, 1448, 1437, 1406, 1250, 1216, 1144, 1074, 1040, 911, 898, 854, 837, 788, 776, 755, 745, 683 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.10 (s, 9H; Si- CH_3), 1.38 (m, 6H; 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 2.62 (m, 2H; 2-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -1.96 (q; Si- CH_3), 10.37 (s; C-7), 19.87 (t; C-3, C-5), 20.11 (t; C-4), 37.06 (s; C-1), 48.51 (d; C-2, C-6).

MS (70 eV): m/e = 246, 244 (5%, M^{+}), 231, 229 (20%), 149 (55), 139, 137 (45), 92 (20), 91 (55), 73 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrSi}$ (245.2) Ber. C 48.98 H 6.99

Gef. C 49.71 H 7.30

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}^{79}\text{Br}^{28}\text{Si}$ Ber. 244.02831 Gef. 244.030 (MS)

Isoerisierungsversuche an 72b

Mit Kaliumbromid (KBr): 100 mg 72b in 0.50 ml d_6 -DMSO wurden mit einer Spatelspitze KBr versetzt und 24 h bei 80-90°C gehalten. Das ^1H -NMR-Spektrum von 72b blieb hierbei unverändert. In gleicher Weise wurde 72b in CDCl_3 mit einer Spatelspitze Dichlortriphenylphosphinpalladium(II)benzonitril versetzt und 24 h bei 40°C gehalten. Auch hier veränderte sich 72b nicht.

7.2. Allgemeine Arbeitsweise zur Entsilylierung von 72

In einen bei 120°C ausgeheizten 100 ml Schlenk-Kolben füllte man im Stickstoff-Gegenstrom die unter Schutzgas-Atmosphäre abgewogenen Mengen an Alkalifluorid und Abfänger. Hierzu wurden aus einer Pipette 50 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) gegeben; das Gemisch wurde unter kräftigem magnetischen Rühren im Ölbad bis zur gewünschten Temp. aufgeheizt. Anschließend fügte man schnell mit einer Spritze das β -Halogensilan 72 zu und ließ unter Stickstoffatmosphäre kräftig weiterrühren. Nach einer Mindest-Reaktionszeit von 24 h goß man die Reaktionsmischung zu 100 ml Eiswasser in einen 1 l Scheidetrichter. Der Reaktionskolben wurde anschließend mit insgesamt 100 ml dest. Wasser und 200 ml Ether gespült und die so erhaltenen Lösungen in den Scheidetrichter gegeben. Man schüttelte bis zum Aufklaren beider Phasen, trennte ab und wusch die wäßrige Phase noch dreimal mit je 200 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen wurden zum Entfernen des restlichen DMSO's dreimal mit je 200 ml dest. Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde das Rohprodukt in CDCl_3 gelöst und die spektroskopische Ausbeute nach Zugabe einer definierten Menge Methylenchlorid durch ^1H -NMR-Integration bestimmt. Nach erneutem Abziehen der Lösungsmittel wurden die so erhaltenen Produkte durch Kristallisation oder Destillation weiter gereinigt.

7.3. Ausgangsmaterialien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet¹⁵⁹. KF und Cäsiumfluorid (CsF) wurden käuflich erworben. Beide Salze wurden fein zermörsernt, bei 100-200°C/0.001 Torr getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Die Abfänger Anthracen, 9-Methylanthracen, Furan, 2,5-Dimethylfuran, Furan-2-carbonsäure-methylester, 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien, *E,E*-1,4-Diphenylbuta-1,3-dien, Cyclopentadien, Acridin, Norbornadien, Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Ethyl-vinyl-ether wurden käuflich erworben. Die Verbindungen 9-Methoxyanthracen¹⁶⁹, 9,10-Dimethoxyanthracen¹⁷⁰, Diphenylisobenzofuran¹⁷¹, 1,3-Cyclohexadien¹⁵⁹, 1,1'-Bis-cyclohexenyl¹⁷², Diazoessigsäure-ethylester¹⁷³, Diphenyldiazomethan¹⁷⁴, Benzylazid¹⁷⁵ und *N*-Methyl- α -phenylnitron¹⁷⁶ wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Weitere, hier verwendete Abfänger wurden bereits unter Kap. 5.1. beschrieben.

7.4. Umsetzung mit Anthracenen

7.4.1 Anthracen (75a)

Aus 2.32 g (13.0 mmol) 75a, 1.00 g (4.08 mmol) 72b, 1.00 g (17.2 mmol) KF in 100 ml DMSO erhielt man nach 3 d bei 80°C nach der allgemeinen Vorschrift 2.15 mmol (53%, spektroskopisch bestimmt) an 9,10-Dihydro-9,10-([2',3'] -cyclohepta-1,3-dieno)anthracen (76a) im Rohprodukt. Aus diesem wurde im Kugelrohr bei 150°C/0.001 Torr das überschüssige Anthracen abdestilliert und die zweite, vom Rückstand befreite Fraktion durch Sublimation bei 130°C (Bad)/0.001 Torr weiter gereinigt. Man erhielt 0.500 g (46%) 76a als farblose Kristalle vom Schmp. 221-222.5°C.

IR (KBr): 3060, 3030, 2960, 2930, 2830, 1630, 1460, 1120, 1022, 846, 758, 740, 697 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.67 (m, 2H; 14- H_2), 2.17 (m, 4H; 13- H_2 , 15- H_2), 4.62 (s, 2H; 9-H, 10-H), 5.89 (t, 3J = 4.5 Hz, 2H; 12-H, 16-H), 7.14 (m, 8H; Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 24.05 (t; C-14), 31.02 (t; C-13, C-15), 57.64 (d; C-9, C-10), 122.88 (d; C-2, C-3, C-6, C-7), 125.75 (d; C-1, C-4, C-5, C-8), 126.55 (d; C-12, C-16), 136.36 (s; C-11, C-17), 142.87 (s; C4a, C-8a, C-9a, C-10a).

MS (70 eV): m/e = 270 (100%, M^{++}), 242 (20%), 241 (20), 229 (20), 178 (60)

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}$ (270.4) Ber. C 93.29 H 6.71

Gef. C 92.64 H 6.50

Ber. 270.14085 Gef. 270.141 (MS)

In einem analogen Experiment, jedoch mit 2.91 g (16.3 mmol) 75a und 50 ml DMSO in Gegenwart von 0.142 g (0.47 mmol) 9,10-Dihydro-9-methoxy-9,10-([1',7']-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptano)anthracen (36c) erhielt man nach 24 h bei 54°C im Rohprodukt 0.73 mmol (82% Umsatz) 72b, 1.37 mmol (41%) 76a und 0.47 mmol (14%) 9,10-Dihydro-9,10-([1',7']-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptano)anthracen (36a), sowie 0.43 mmol (92%) an 36c. Alle Ausbeuten wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. Als Meßbanden dienten die Signale für 10-H bei δ = 4.47 von 36c, δ = 4.55 von 36a und δ = 4.62 von 76a sowie das Multiplett für 2-H und 6-H von 72b bei δ = 2.62.

7.4.2. 9-Methylanthracen (75b)

Aus 1.00 g (4.08 mmol) 72b, 1.00 g (17.2 mmol) KF und 2.50 g (13.0 mmol) 9-Methylanthracen (75b) erhielt man bei 24-stdg. Rühren bei 80°C nach der allgemeinen Vorschrift 1.94 mmol (48%, spektr.) an 9,10-Dihydro-9-methyl-9,10-([2',3']-cyclohepta-1,3-dieno)anthracen (76b). Aus dem so gewonnenen Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation bei 140°C/0.001 Torr das 9-Methylanthracen abgetrennt und aus dem verbleibenden Rückstand 76b bei 110°C/0.001 Torr

an einen Kühlfinger sublimiert. Man erhält 0.407 g (35%) 75b als farblose Kristalle vom Schmp. 151-153°C.

IR (KBr): 3060, 2950, 1625, 1465, 1450, 1373, 1020, 842, 772, 748, 737, 719 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.56 (m, 2H; 14- H_2), 2.00 (s, 2H; CH_3), 2.10 (m, 4H; 13- H_2 , 15- H_2), 4.62 (s, 1H; 10-H), 5.78 (t, ^3J = 4.5 Hz, 1H; 16-H), 5.86 (t, ^3J = 4.5 Hz, 1H; 12-H), 7.07 (m, 8H; Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 15.45 (q; C H_3), 24.14 (t; C-14), 30.71, 31.28, (2t; C-13, C-15 oder umgekehrt), 49.12 (s; C-9), 57.85 (d; C-10), 120.50, 122.61, 123.74, 125.52, 125.71, 125.90 (6d; C-1, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8, C-12, C-16, mit unsicherer Zuordnung), 137.26 (s; C-11), 138.58 (s; C-17), 143.84 (s; C-4a, C-10a), 144.64 (s; C-8a, C-9a).

MS (70 eV): m/e = 284 (100%, M^+), 269 (90%), 192 (40).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}$ (284.4) Ber. C 92.91 H 7.09

Gef. C 92.92 H 6.91

Ber. 284.15650 Gef. 284.156 (MS)

7.4.3. 9-Methoxyanthracen (75c)

Aus 0.94 g (3.82 mmol) 72b, 1.00 g (17.2 mmol) KF und 0.94 g (4.49 mmol) 9-Methoxyanthracen (75c) erhielt man bei 24-stdj. Rühren bei 55°C nach der allgemeinen Vorschrift 2.12 mmol (65% spektr.) 9,10-Dihydro-9-methoxy-9,10-($[2',3']$ -cyclohepta-1,3-dieno)anthracen (76c). Der Umsatz an 72b betrug 85%. Das Rohprodukt wurde mit wenig wasserfreiem Ether gewaschen und aus dem verbleibenden Rückstand das Methoxyanthracen-Addukt 76c bei 150°C (Bad)/0.001 Torr an einen Kühlfinger sublimiert, wobei sich 0.261 g (28%) 76c als farblose Kristalle vom Schmp. 154.5-156°C abschieden.

IR (KBr): 3060, 2930, 2830, 1633, 1463, 1245, 1084, 1050, 995, 810, 775, 743, 722 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.57 (m, 2H; 14- H_2), 2.13 (m, 4H; 13- H_2 , 15- H_2), 4.03 (s, 3H; O- CH_3), 4.51 (s, 1H; 10-H),

5.75 (t, 3J = 5.0 Hz, 1H: 12-H), 6.15 (t, 3J = 5.0 Hz, 1H: 16-H), 6.87-7.52 (m, 8H; Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 24.32 (t; C-14), 30.29 (t; C-15), 31.05 (t; C-13), 56.73 (q; O-CH₃), 56.82 (d; C-10), 86.81 (s; C-9), 120.97, 122.58 (2d; 4-Aromaten-C mit unsicherer Zuordnung), 124.58 (d; C-16), 125.43 (d; 2 Aromaten-C mit unsicherer Zuordnung), 125.79 (d; C-12), 125.97 (d; 2 Aromaten-C mit unsicherer Zuordnung), 136.00 (s; C-17), 136.24 (s; C-11), 141.60 (s; C-4a, C-8a, C-9a, C-10a).

MS (70 eV): m/e = 300 (5%, M⁺), 285 (5%), 269 (20) 84 (100).

C₂₂H₂₀O (300.4) Ber. C 87.96 H 6.71

Gef. C 87.37 H 6.68

Ber. 300.15141 Gef. 300.152 (MS)

Variation der Reaktionstemperatur

In einem analogen Experiment erhielt man aus 1.00 g (4.08 mmol) 72b, 1.00 g (17.2 mmol) KF und 3.40 g (16.3 mmol) 75c nach 24 h bei 80°C quantitativen Umsatz von 72b und 1.14 mmol (27%) 36c sowie 2.96 mmol (73%) an 76c. Als ^1H -NMR-Meßbanden dienten neben Methylenchlorid als Standard die Absorptionen von 10-H bei δ = 4.47 für 36c und δ = 4.51 für 76c.

Führte man die Reaktion mit gleichen Mengen bei 54°C durch und fügte 0.500 g (1.85 mmol) 36a zu, so ließen sich im Rohprodukt spektroskopisch erkennen: 0.63 mmol (85% Konversion) 72b, 1.72 mmol (50%) 76c, 0.90 mmol (26%) 36c und 1.74 mmol (94%) unverändertes 36a.

In gleicher Weise fielen bei der Umsetzung von 1.02 g (4.16 mmol) 72b, 3.40 g (16.3 mmol) 75c und 3.29 g (21.7 mmol) CsF nach 70 h bei Raumtemp. 1.15 mmol (28%) 76c und 2.34 mmol (56%) 36c an. Die Konversion an 72b verlief quantitativ.

Variation der Abfängerkonzentration

Zwischen 1.1 und 4.0 Moläquivalenten 75c (bez. 72b), 1.00 g (17.2 mmol) KF und etwa 1.0 g 72b wurden zusammen in 50 ml DMSO 24 h bei 55°C nach der allgemeinen Vorschrift gehalten und aufgearbeitet. Aus den Rohprodukten wurden die Ausbeuten an 36c und 76c sowie die Konversion an 72b ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt (s. Tab. 19).

Tab. 19. Ergebnisse der Reaktion von 72b mit KF in DMSO in Gegenwart von 75c bei 55°C

<u>75c</u>	<u>72b</u>			<u>76c</u>		<u>36c</u>		<u>76c</u> : <u>36c</u>
mmol	Einwaage	Umsatz		mmol	%	mmol	%	
	mmol	mmol	%					
4.49	3.82	0.56	85	2.12	65	0.22	7	91 : 9
4.49	4.17	0.72	83	2.34	68	0.29	8	89 : 11
8.16	3.99	0.64	84	1.90	57	0.41	12	82 : 18
8.16	4.13	0.68	84	2.21	64	0.40	12	85 : 15
12.2	4.18	0.61	85	2.00	56	0.54	15	79 : 21
12.2	4.24	0.69	84	1.86	52	0.52	15	78 : 22
16.3	4.08	1.04	75	1.75	57	0.69	23	72 : 28
16.3	4.08	0.63	85	1.72	50	0.93	27	65 : 35

Konkurrenzexperimente Pseudo-Erster-Ordnung

In einen 100 ml Schlenk-Kolben gab man im Stickstoff-Gegenstrom 0.500 g (8.61 mmol) KF sowie die in Tab. 20 angegebenen Mengen an 9-Methoxyanthracen (75c) und fügte bis zu einer zuvor geeichten 50-ml-Marke wasserfreies DMSO zu. Man ließ unter Stickstoffatmosphäre in einem auf 55.3 ± 0.1 °C thermostatisierten Wasserbad bis zur vollständigen Auflösung des Abfängers kräftig rühren und trug nach Erreichen der Temperaturkonstanz 0.500 g (2.04 mmol) 72b mittels einer

gradierten Spritze in die Lösung ein. Dieses Gemisch rührte man 24 h kräftig unter Stickstoffatmosphäre und arbeitete es standardmäßig, wie unter 7.2. beschrieben, auf. Das Rohprodukt wurde in CDCl_3 gelöst, eine definierte Menge (ca. 100 mg) Methylenchlorid als innerer NMR-Integrationsstandard zugewogen und die Ausbeuten an 36c und 76c spektroskopisch durch Maschinenintegration bestimmt. Als Meßbanden dienten neben dem Methylenchlorid-Signal die Banden der 10-ständigen Protonen bei $\delta = 4.47$ für 36c und $\delta = 4.51$ für 76c. Aus der Menge des Standards und den Flächen der Meß-Signale wurden die Ausbeuten an 36c und 76c ermittelt. Die Identität der betrachteten Signale wurde nach der Messung durch Zugabe von authentischem Material von 36c bzw. 76c sichergestellt, wobei jeweils ein Intensitätsanstieg der entsprechenden Integrale festgestellt wurde.

Tab. 20. Daten der Konkurrenzreaktionen von 72b mit 75c und KF in DMSO bei $55.3 \pm 0.1^\circ\text{C}$

<u>75c</u>		<u>36c</u>	<u>76c</u>	<u>36c</u> <u>76c</u>	Mittel-	Fehler
mmol	mol/l	mmol	mmol		wert	
10.2	0.204	1.13	0.63	0.56	0.60	0.05
10.2	0.204	0.71	0.46	0.65		
20.4	0.408	0.77	0.88	0.88	0.96	0.08
20.4	0.408	0.84	0.81	1.04		
25.5	0.510	0.78	0.70	1.12	1.13	0.02
25.5	0.510	0.83	0.72	1.15		
30.6	0.612	0.85	0.72	1.18	1.20	0.02
30.6	0.612	0.82	0.67	1.22		
35.7	0.714	0.78	0.64	1.22	1.33	0.11
35.7	0.714	0.92	0.64	1.44		
40.8	0.816	0.67	0.45	1.49	1.43	0.06
40.8	0.816	0.70	0.51	1.37		

7.4.4. 9,10-Dimethoxyanthracen (75d)

Nach der allgemeinen Vorschrift erhielt man aus 2.00 g (8.16 mmol) 72b, 2.00 g (34.4 mmol) KF und 1.19 g (5.00 mmol) 75d in 50 ml DMSO nach 24 h bei 80°C vollständigen Umsatz an 72b. Die spektroskopisch bestimmte Ausbeute an 9,10-Di-hydro-9,10-([2',3']-cyclohepta-1,3-dien)anthracen (76d) betrug 3.18 mmol (64%). Umkristallisieren des Rohöls aus trockenem Acetonitril lieferte 0.975 g (59%) 76d als farblose Kristalle vom Schmp. 192°C.

IR (KBr): 2905, 2820, 1450, 1237, 1223, 1050, 988, 745 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.61 (m, 2H; 14-H₂), 2.18 (m, 4H; 13-H₂, 15-H₂), 4.08 (s, 6H; OCH₃), 6.16 (t, 3J = 5.0 Hz, 2H; 12-H, 16-H), 7.34 (m, 8H; Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 24.87 (t; C-14), 30.35 (t; C-13, C-15), 56.88 (q; OCH₃), 85.08 (s; C-9, C-10), 120.64 (d; C-1, C-4, C-5, C-8), 123.67 (d; C-12, C-16), 125.82 (d; C-2, C-3, C-6, C-7), 136.27 (s; C-11, C-17), 140.78 (s; C-4a, C-8a, C-9a, C-10a).

MS (70 eV): m/e = 330 (100%, M⁺), 315 (90%), 299 (40), 283 (60), 268 (35), 223 (30).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (330.4) Ber. C 83.60 H 6.71

Gef. C 83.47 H 6.68

Ber. 330.16198 Gef. 330.161 (MS)

7.5. Umsetzung mit Furanen

7.5.1. Diphenylisobenzofuran (83)

Nach der allgemeinen Vorschrift 7.2. erhielt man aus 1.00 g (4.08 mmol) 72b, 1.00 g (17.2 mmol) KF und 1.10 g (4.08 mmol) 83 in 50 ml DMSO nach 24 h bei 80°C quantitativen Umsatz an 72b sowie 2.83 mmol (69%) an 1,9-Diphenyl-12-oxabenzofuran [7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2,7,10-trien (84).

Die Ausbeutebestimmung erfolgte ^1H -NMR-spektroskopisch durch Integration des Signals von zugewogenem Methylenchlorid und des Triplets für die 3- und 7-ständigen Protonen von 84 bei $\delta = 5.85$. Das Rohprodukt wurde in wenig Benzol aufgenommen und in einem Schlenk-Rohr unter Stickstoffatmosphäre mit der 5-fachen Menge Methanol überschichtet. Es fielen 0.979 g (66%) farblose Kristallite vom Schmp. $197-199^\circ\text{C}$ (Lit ¹¹²: $199-201^\circ\text{C}$) aus.

IR (KBr): 3030, 2910, 1655, 1450, 993, 742, 704 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.73$ (m, 2H; 5- H_2), 2.20 (m, 4H; 4- H_2 , 6- H_2), 5.85 (t, $^3J = 4.5$ Hz, 2H; 3-H, 7-H), 7.00-8.04 (breites m, 14H; Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 24.37$ (t; C-5), 30.71 (t; C-4, C-6), 89.55 (s; C-1, C-9), 119.56, 124.35, 126.56, 126.98, 127.78, 128.29 (6d; C-3, C-7, Aromaten-C, in unbekannter Reihenfolge), 136.04, 147.03 (2s; C-2, C-8 und tert. Aromaten-C mit unsicherer Zuordnung).

MS (70 eV): $m/e = 362$ (30%, M^{+}), 258 (25%), 257 (100) 105 (20).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}$ (362.5) Ber. C 89.53 H 6.12

Gef. C 89.68 H 6.27

Ber. 362.16706 Gef. 362.166

Variation von Temperatur und der Konzentration an 83

Durchführung der Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch mit 4.41 g (16.3 mmol) 83, ließ nach 24 h bei 55°C einen Umsatz von 72b von 68% erkennen. Neben 0.33 mmol (12%) 84 waren 1.60 mmol (56%) 1,9-Diphenyl-12-oxa-benzo[j]pentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]dodec-10-en (38) entstanden, das durch Vergleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum von authentischem Material ²² identifiziert wurde. Zur spektroskopischen Ausbeutebestimmung von 38 diente das Signal von 3-H bei $\delta = 4.37$.

Ein völlig analoges Experiment, jedoch mit 2.84 g (18.7 mmol) CsF, erbrachte nach 70 h bei Raumtemp. ausschließlich 2.45 mmol (59%) 1,9-Diphenyl-12-oxabenz[o]tetracyclo-[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8-exo}]dodeca-3,10-dien (85). Die Konversion an 72b war quantitativ. 85 wurde durch Vergleich mit dem ¹H-NMR-Spektrum von authentischem Material ⁵⁹ identifiziert. Die Ausbeutebestimmung erfolgte durch ¹H-NMR-Integration der beiden olefinischen Protonen im Bereich von $\delta = 5.23-5.97$.

Die Durchführung des Experiments mit 1.00 g (3.70 mmol) 83, 1.00 g (17.2 mmol) KF, 1.00 g (4.08 mmol) 72b in 50 ml DMSO führte bei 55°C nach 24 h mit einer Konversion an 72b von 91% zu 0.48 mmol (13%) 38 und 1.35 mmol (37%) 84.

Entsilylierung der Chlorverbindung 72a

Nach der allgemeinen Vorschrift erhielt man aus 1.00 g (4.98 mmol) 72a, 1.35 g (5.00 mmol) 83 und 1.00 g (17.2 mmol) KF in 50 ml DMSO nach 24 h bei 80°C eine Konversion an 72a von 64%. Als Reaktionsprodukt fiel praktisch ausschließlich 84 mit 1.80 mmol (57%) an.

Bei exakt doppelter Ansatzgröße, jedoch bei 100°C, erhielt man nach 24 h einen Umsatz an 72a von 94%, sowie 4.93 mmol (52%) 84.

7.5.2. 2,5-Dimethylfuran (51c)

Der Einsatz von 4.69 g (48.8 mmol) 51c, 2.06 g (8.38 mmol) 72b und 2.00 g (34.4 mmol) KF erbrachte nach der allgemeinen Vorschrift nach 24 h bei 70°C mit einer Konversion an 72b von 94%, 5.92 mmol (75%) 1,9-Dimethyl-12-oxatricyclo-[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2,7,10-trien (86c) und 0.40 mmol (5%) 1,9-Dimethyl-12-oxatetracyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8-exo}]dodeca-3,10-dien (47), welches durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von authentischem Material ⁵⁹ identifiziert wurde. Die Ausbeutebestimmung erfolgte durch ¹H-NMR-Integration. Meßbanden waren die Absorptionen von 10-H und 11-H von 86c bei $\delta = 6.02$,

sowie der 3- und 4-Wasserstoffatome in 47 bei $\delta = 5.35-5.98$. 86c wurde durch Destillation bei 70°C (Bad)/0.01 Torr von Rückstand befreit. Das so erhaltene farblose Öl ließ sich durch häufiges Destillieren nicht von unverbrauchtem 72b abtrennen. Die Verbrennungsanalyse lieferte deshalb einen deutlich zu kleinen Wert für Kohlenstoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.54$ (s, 6H; 1- CH_3 , 9- CH_3); 1.82 (m, 2H; 5- H_2), 2.24 (m, 4H; 4- H_2 , 6- H_2), 5.58 (t, $^3J = 4.0$ Hz, 2H; 3-H, 7-H), 6.02 (s, 2H; 10-H, 11-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.75$ (q; CH_3), 24.93 (t; C-5), 30.62 (t; C-4, C-6), 86.96 (s; C-1, C-9), 120.73 (d; C-3, C-7), 139.03 (d; C-10, C-11), 141.03 (s; C-2, C-8).

MS (70 eV): $m/e = 188$ (5%, M^+), 145 (100%), 130 (20), 91 (20), 43 (30).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ (188.3) Ber. C 82.94 H 8.57

Gef. C 79.61 H 8.21

Ber. 188.12011 Gef. 188.117 (MS)

Analog erhielt man aus 1.56 g (16.3 mmol) 51c, 1.00 g (4.08 mmol) 72b und 1.00 g (17.2 mmol) KF nach 24 h bei 55°C mit einer Konversion an 72b von 83% 1.28 mmol (38%) 86c und 0.14 mmol (4%) 47.

7.5.3. Furan (51a)

Aus 1.11 g (16.3 mmol) 51a, 1.00 g (4.08 mmol) 72b und 1.00 g (17.2 mmol) KF erhielt man nach der allgemeinen Vorschrift nach 24 h bei 55°C mit einer Konversion an 72b von 86% 1.31 mmol (37%) 12-Oxatricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2,7,10-trien (86a). Die Ausbeute wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Integration des Signals für die 1- und 9-ständigen Protonen bei $\delta = 5.04$ bestimmt. 86a wurde durch Destillation bei 30°C (Bad)/0.01 Torr vom Rückstand befreit. Aus der so erhaltenen farblosen Flüssigkeit fielen im Kühlschrank 0.160 g (28%) farblose Kristalle aus. Waschen mit wenig kaltem Ether lieferte analysenreines Material vom Schmp. $32-34^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr): 2900, 1430, 1002, 892, 835, 813, 718 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.83 (m, 2H; 5-H₂), 2.30 (m, 4H; 4-H₂, 6-H₂), 5.04 (enges m, 2H; 1-H, 9-H), 5.84 (t, 3J = 4.5 Hz, 2H; 3-H, 7-H), 6.43 (t, 3J = 1.0 Hz, 2H; 10-H, 11-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 24.90 (t; C-5), 30.74 (t; C-4, C-6), 83.90 (d; C-1, C-9), 122.94 (d; C-3, C-7), 135.42 (d; C-10, C-11), 136 (s; C-2, C-8).

MS (70 eV): m/e = 160 (20%, $\text{M}^{+\bullet}$), 131 (100%), 91 (50).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (160.2) Ber. C 82.46 H 7.55

Gef. C 82.61 H 7.64

Ber. 160.08881 Gef. 180.088 (MS)

7.5.4. Furan-2-carbonsäure-methylester (51d)

Aus 2.06 g (16.3 mmol) 51d, 1.05 g (4.28 mmol) 72b und 2.55 g (16.8 mmol) CsF erhielt man nach der allgemeinen Vorschrift 1.12 mmol (30%) 12-Oxatricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2,7,10-trien-1-carbonsäure-methylester (86d). Der Umsatz an 72b betrug 89%. Destillation im Kugelrohr lieferte 0.109 g (13%) 86d als hochviskoses Öl vom Sdp. 130°C/0.001 Torr. Die spektroskopische Ausbeutebestimmung (30%) erfolgte durch ^1H -NMR-Integration des Signals für 3- und 7-H bei δ = 5.89.

IR (KBr): 3050, 2950, 1755, 1730, 1436, 1345, 1150, 1090, 1045, 929, 838, 795, 726, 704 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.85 (m, 2H; 5-H₂), 2.31 (m, 4H; 4-H₂, 6-H₂), 3.83 (s, 3H; OCH_3), 5.11 (m, 1H; 9-H), 5.89 (t, 3J = 4.5 Hz, 2H; 3-H, 7-H), 6.51 (m, 2H; 10-H, 11-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 24.53 (t; C-5), 30.41 (t; C-6), 30.65 (t; C-4), 52.40 (q; OCH_3), 83.60 (d; C-9), 90.75 (s; C-1), 123.40 (d; C-7), 124.00 (d; C-3), 134.45 (s; C-2, C-8), 134.82 (d; C-10), 135.79 (d; C-11), 167.95 (s; C=O).

MS (70 eV): m/e = 218 (10%, $\text{M}^{+\bullet}$), 189 (15%), 131 (100), 129 (25), 91 (30).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (218.3) Ber. C 71.54 H 6.47

Gef. C 71.48 H 6.31

Ber. 218.09429 Gef. 218.093 (MS)

7.6. Umsetzung mit Tetracyclon (49)

Aus 1.00 g (4.08 mmol) 72b, 1.00 g (2.60 mmol) 49 und 1.00 g (17.2 mmol) KF erhielt man nach der allgemeinen Vorschrift nach 24 h bei 80°C bei vollständigem Umsatz an 72b 0.78 mmol (30%) 1,9,10,11-Tetraphenyl-tricyclo[7.2.1.0^{2,8}]-doeca-2,7,10-trien-12-on (87). Zur Ausbeutebestimmung durch ¹H-NMR-Integration wurde das Signal für die 3- und 7-ständigen Protonen bei $\delta = 5.97$ verwendet. Waschen des Rohproduktes mit wenig wasserfreiem Ether und Umkristallisieren aus Chloroform/Pentan = 1:5 lieferte 0.214 g (17%) 87 als farblose Kristalle vom Schmp. 164°C (Zers.).

IR (KBr): 3070, 2950, 1775, 1630, 1603, 1495, 1442, 736, 697 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.95$ (m, 2H; 5-H₂), 2.45 (m, 4H, 4-H₂, 6-H₂), 5.97 (t, ³J = 4.5 Hz, 2H; 3-H, 7-H). 6.80-7.41 (m, 20H; Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 24.63$ (t; C-5), 31.29 (t; C-4, C-6), 67.85 (s; C-1, C-9), 126.73, 126.82, 127.15 (3d; C-3, C-7, Aromaten-C, in unbekannter Reihenfolge), 127.52, 127.67, 129.73, 130.64 (4d; Aromaten-C mit unsicherer Zuordnung), 132.79, 135.39, 138.48, 143.78 (4s; C-2, C-8, C-10, C-11, Aromaten-*ipso*-C mit unsicherer Zuordnung), 201.12 (s; C-12).

MS (70 eV): m/e = 448 (100%, M⁺ - CO); 371 (15%).

C₃₆H₂₈O (476.6) Ber. C 90.72 H 5.92

Gef. C 90.90 H 6.03

Ber. 448.21911 Gef. 448.219 (MS)

Lösungsmittelabhängigkeit der Entsilylierung von 72b

Gemäß der allgemeinen Vorschrift wurden 1.00 g (2.60 mmol) 49, 14-15 mmol CsF und 50 ml des jeweiligen Lösungsmittels zugegeben. Anschließend wurden ca. 4 mmol 72b zugespritzt und so lange bei Raumtemp. reagieren lassen, bis sich die tief-violette Lösung entfärbt hatte. Bei Verwendung von Acetonitril und Dimethoxyethan (DME) wurden die Versuche nach einwöchiger Reaktionszeit trotz fehlender Ent-

färbung abgebrochen. Die Aufarbeitung der Versuche mit Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) und DMSO erfolgte wie unter 7.2. beschrieben. Dimethylformamid (DMF), Acetonitril und DME wurden im Vak. aus dem Reaktionsgemisch abgezogen und der verbleibende Rückstand wie unter 7.2. weiter aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in CDCl_3 aufgenommen und die Konversion an 72b sowie die Ausbeute an 87 ^1H -NMR-spektrometrisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 21 zusammengefaßt.

Tab. 21. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und der Produktausbeuten vom Lösungsmittel für die Reaktion von 72b mit CsF und 49 bei Raumtemp.

Lösungsmittel	Zeit (h)	<u>72b</u>			CsF		Konversion (%)	<u>87</u>	
		vor der Reaktion		nach der Rkt.				Ausbeute bez. <u>72b</u>	
		g	mmol	mmol	g	mmol		mmol	%
HMPT	20	1.04	4.25	0.76	2.38	15.6	82	1.14	44
DMSO	24	0.99	4.06	0.20	2.11	13.9	95	0.91	35
DMF	72	1.05	4.29	0.00	2.08	13.7	100	0.58	22
Acetonitril	192	1.03	4.18	1.87	2.33	15.3	55	0.25	10
DME	192	1.00	4.06	4.06	2.28	15.0	000	0000	00

Entsilylierung von 72b mit Tetra-*N*-butyl-ammoniumfluorid

Zu 0.500 g (1.30 mmol) 49 und 0.500 g (2.04 mmol) 72b in 50 ml THF spritzte man bei Raumtemp. 4.00 ml (4.72 mmol) einer 1.18 M Lösung von Tetra-*N*-butyl-ammoniumfluorid in THF. Das Reaktionsgemisch entfärbte sich nahezu schlagartig. Es wurde nach 5 min wäßrig aufgearbeitet. Nach Trocknung und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Der Umsatz an 72b betrug 88%. Definierte Produkte ließen sich im ^1H -NMR-Spektrum nicht erkennen.

Entsilylierung von 72b mit "polymerem Ammoniumfluorid"

Das Benzyl-trimethylammoniumfluorid-Derivat auf polymerem Träger wurden von der Firma *Fluka* (Nr. 47060) käuflich erworben. Zur Trocknung wurden die Polymer-Kügelchen 12 h bei 40°C (Bad)/0.001 Torr gehalten.

0.500 g (1.30 mmol) 49, 0.500 g (2.04 mmol) 72b und 2.00 g (7.00 mmol) Ammoniumfluorid-Polymer wurden zusammen in 50 ml THF am Rückfluß erhitzt. Nach 9 d trat Entfärbung der Lösung auf. Aufarbeitung nach der allgemeinen Vorschrift ließen 1.11 mmol (85%) 3',4',5',6'-Tetraphenylbenzo[*a*]cyclohepta-1,3-dien (88) erkennen. Der Umsatz an 72b betrug 60%. Die Ausbeute an 88 wurde durch ¹H-NMR-Integration der olefinischen Protonen bei $\delta = 5.88$ und 6.27 ermittelt. Gezielte Darstellung und spektroskopische Daten von 88 folgen weiter unten.

Thermolyse des Tetracyclon-Adduktes 87

0.282 g (0.592 mmol) 87 in 6 ml wasserfreiem Benzol wurden im abgeschmolzenen Rohr 12 h bei 190°C gehalten. Nach Abrotieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Benzol/Methanol = 1:5, erhielt man quantitativ 88 als schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 194-196°C.

IR (KBr): 3020, 2940, 1605, 1490, 1440, 1075, 1025, 752, 730, 697 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.87$ -2.80 (breites m, 6H; 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂), 5.88 (dt, ABX₂-System: ³J_{AB} = 10.5 Hz, ³J_{BX} = 4.5 Hz, 1H; 4-H), 6.27 (dt, ABX₂-System: ³J_{AB} = 10.5 Hz, ⁴J_{AX} = 1.5 Hz, 1H; 3-H), 6.75, 7.05 (2 enge m, 20H; Aromaten-H)

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 27.53$ (t; C-6), 30.32, 33.56 (2t; C-5, C-7 in unbekannter Reihenfolge), 125.00, 125.88, 126.37, 127.18, 130.76, 131.18, 131.30, 131.42, (9d; C-3, C-4 und Aromaten-C mit 5 Signal-Koinzidenzen, in unbekannter Reihenfolge), 136.00, 138.45, 139.24, 139.43, 139.90, 140.24, 140.42, 140.51, 140.78, 141.18 (10s; C-1, C-2, Aromaten-C in unbekannter Reihenfolge).

MS (70 eV): m/e = 448 (100%, M⁺), 95 (45%), 86 (40), 84 (65), 69 (50), 57 (40), 55 (65), 43 (40), 41 (40).

C₃₅H₂₈ (448.6) Ber. C 93.71 H 6.29

Gef. C 93.36 H 5.97

Ber. 448.21911 Gef. 448.219 (MS)

7.7. Umsetzung mit Dimethylfulven (52) und Cyclopentadien (92)

Der Einsatz der Abfänger 52 und 92 in der Entsilylierungs-Reaktion von 72b mit CsF nach der allgemeinen Vorschrift blieb ohne Erfolg. Die ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte ergaben keine Anzeichen für das Vorliegen von Addukten des Cycloheptatriens 61.

7.8. Umsetzung mit Sechsring-1,3-Dienen

7.8.1. Cyclohexa-1,3-dien (93)

Aus 2.17 g (8.85 mmol) 72b, 4.20 g (52.4 mmol) 93 und 5.21 g (34.4 mmol) CsF in 50 ml DMSO erhielt man nach 72 h bei Raumtemp. gemäß der allgemeinen Vorschrift mit einer Konversion an 72b von 89% 5.02 mmol (65%) *Tricyclo[7.2.2.0^{2,8}]-trideca-1,7,10-trien (95)*. Die Destillation bei 40°C (Bad)/0.001 Torr lieferte 95 als farblose Flüssigkeit, die sich jedoch nicht von unumgesetztem 72b vollständig abtrennen ließ.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10-1.99 (breites m, 6H; 5-H₂, 12-H₂, 13-H₂), 2.22 (m, 4H; 4-H₂, 6-H₂), 3.02 (m, 2H; 1-H, 9-H), 5.56 (t, ³J = 4.5 Hz, 2H; 3-H, 7-H), 6.28 (m, 2H; 10-H, 11-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.53 (t; C-5), 30.71 (t; C-12, C-13), 31.14 (t; C-4, C-6), 44.07 (d; C-1, C-9), 123.52 (d; C-3, C-7), 133.24 (d; C-10, C-11), 139.09 (s; C-2, C-8).

MS (70 eV): m/e = 172 (55%, M⁺), 144 (60%), 129 (100), 128 (30), 116 (25), 115 (20), 91 (15).

C₁₃H₁₆ (172.3) Ber. C 90.64 H 9.36

Gef. C 89.52 H 9.12

Ber. 172.1252 Gef. 172.126 (MS)

7.8.2. Acridin (96)

Aus 2.03 g (8.26 mmol) 72b, 1.46 g (8.16 mmol) 96 und 2.00 g (34.4 mmol) KF in 50 ml DMSO erhielt man nach 24 h bei 75°C gemäß der allgemeinen Vorschrift quantitativen Umsatz an 72b, jedoch kein Cycloadditionsprodukt. Das Acridin (96) ließ sich als einzig definierte Verbindung im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts erkennen.

7.9. Umsetzung mit nichtcyclischen 1,3-Dienen

7.9.1. 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (97)

Nach der allgemeinen Vorschrift erhielt man aus 1.04 g (4.24 mmol) 72b, 1.39 g (16.9 mmol) 97 und 2.09 g (13.8 mmol) CsF nach 24 h bei Raumtemp. 2.96 mmol (78%) 9,10-Dimethyl-bicyclo[5.4.0]undeca-1,6,9-trien (100) bei einer Konversion an 72b von 89%. Auch hier lieferte die Kurzwegdestillation bei 50°C (Bad)/0.001 Torr eine farblose Flüssigkeit, die mit 72b verunreinigt war. Die Ausbeutebestimmung erfolgte durch ¹H-NMR-Integration des Signals für die 2- und 6-ständigen Protonen bei $\delta = 5.89$.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.67$ (enges m, 6H; CH₃), 2.01 (m, 6H; 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.81 (enges m, 4H; 8-H₂, 11-H₂), 5.89 (t, ³J = 5.0 Hz, 2H; 2-H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 18.51$ (q; CH₃), 27.75 (t; C-3, C-5), 33.05 (t; C-4), 40.35 (t; C-8, C-11), 125.12 (s; C-9, C-10), 126.21 (d; C-2, C-6), 136.66 (s; C-1, C-7).

MS (70 eV): m/e = 174 (100%, M⁺), 159 (85%), 145 (35), 119 (30), 105 (40), 93 (35).

C₁₃H₁₈ (174.3) Ber. C 89.59 H 10.41

Gef. C 88.59 H 10.44

Ber. 174.14085 Gef. 174.147 (MS)

7.9.2. E,E-1,4-Diphenyl-buta-1,3-dien (98)

Aus 1.04 g (4.24 mmol) 72b, 0.84 g (4.08 mmol) 98 und 2.62 g (17.3 mmol) CsF erhielt man nach der allgemeinen Vorschrift nach 72 h bei Raumtemp. mit einer Konversion an 72b von 90% 1.77 mmol (46%) 8,11-Diphenyl-bicyclo[5.4.0] - undeca-1,6,9-trien (101) als gelbes Öl, das sich weder durch Kristallisation noch durch Hochvakuum-Destillation unzer- setzt reinigen ließ. Die Ausbeutebestimmung an 101 erfolgte durch $^1\text{H-NMR}$ -Integration des Signals für die 8- und 11- ständigen Protonen bei $\delta = 4.16$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.79$ (breites m, 6H; 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 4.16 (enges m, 2H; 8-H, 11-H), 5.77 (t, $^3J = 5.0$ Hz, 2H; 2-H, 6-H), 5.80 (d, $^3J = 1.5$ Hz, 2H; 9-H, 10-H), 7.25 (enges m, 10H; Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25.26$ (t; C-3, C-5), 37.92 (t; C-4), 48.46 (d; C-8, C-11), 126.15 (d; C-2, C-6), 128.15, 128.30 (2d; C-2', C-6' bzw. C-3', C-5' oder umgekehrt), 129.09, 129.46 (2d; C-4', {C-9, C-10} oder umgekehrt), 141.18 (s; C-1, C-7), 144.45 (s; C-1').

MS (70 eV): m/e = 298 (100%, M⁺), 207 (35%), 147 (20), 91 (35).

C₂₃H₂₂ Ber. 298.17215 Gef. 298.174 (MS)

Bei dem Versuch, 101 durch Kristallisation aus Methanol bzw. Aceton rein zu erhalten, fielen bei Verwendung des Roh- produkts aus obigem Ansatz 0.394 g (31% bez. umgesetztem 72b) 3',6'-Diphenyl-3,7-peroxobenzof[a]cyclohepten (102) aus Aceton als farblose Kristalle vom Schmp. 218-220°C (Zers.) aus.

IR (CHCl_3): 3020, 2940, 1605, 1473, 1070, 1030, 915, 833 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.11$ (m, 2H; 5-H₂), 2.17 (m, 4H; 4-H₂, 6-H₂), 5.36 (t, $^3J = 3.5$ Hz, 2H; 3-H, 7-H), 7.39 (m, 12H; Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.02 (t; C-5), 34.17 (t; C-4, C-6), 78.33 (d; C-3, C-7), 127.55, 128.40, 128.88, 129.12 (4d; Aromaten-C), 131.67, 138.12, 139.00 (3s; Aromaten-C).

MS (70 eV): m/e = 328 (100%, M^{+}), 312 (25%), 296 (45), 239 (40), 238 (40).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (328.4) Ber. C 84.12 H 6.14

Gef. C 82.89 H 6.50

Ber. 328.14633 Gef. 328.147 (MS)

7.9.3. 1,1'-Biscyclohexenyl (29)

Aus 2.00 g (8.16 mmol) 72b, 1.30 g (8.00 mmol) 99 und 2.00 g (34.4 mmol) KF erhielt man nach der allgemeinen Vorschrift nach 24 h bei 75°C, 2.68 mmol (33% spektrometrisch) 1,2,3,4,5,6,7,8,8a,10a-Decahydro-9,10-cyclohepta-1',3'-dieno-phenanthren (104). Die spektroskopische Ausbeutebestimmung erfolgte durch $^1\text{H-NMR}$ -Integration der olefinischen Signale bei δ = 5.46-6.17. Die Kugelrohrdestillation bei 130°C/0.001 Torr lieferte ein farbloses Öl, das im Kühlschrank kristallisierte. Es ergaben sich 0.229 g (11%) 104 bei Raumtemp. zerfließlicher Kristalle.

IR (Film): 2905, 2830, 1455, 1445 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.74-2.60 (breites m, 22H; 1-H₂, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂, 8-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 2.60-3.16 (dm, 5J = 11.5 Hz, 2H; 8a-H, 10a-H), 5.46-6.17 (m, 2H; 11-H, 12-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 27.29, 27.41, 29.38, 29.56, 30.38, 31.68, 32.23, 36.38, 37.47 (9t; C-1, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8, C-13, C-14, C-15 in unbekannter Reihenfolge und drei koinzidierenden Signalen), 45.31, 47.46 (2d; C-8a, C-10a, oder umgekehrt), 129.03, 129.39, 130.06 (3s; C-4a, C-4b, C-9, in unbekannter Reihenfolge), 130.39, 131.94 (2d; C-11, C-12, mit unsicherer Zuordnung), 137.69 (s; C-10).

MS (70 eV): m/e = 254 (100%, M^{+}), 226 (25%), 211 (50), 197 (45), 174 (25).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}$ (254.4) Ber. C 89.70 H 10.30

Gef. C 89.71 H 10.44

7.10. Umsetzung mit Aziden (54)

7.10.1. Phenylazid (54a)

Aus 1.04 g (4.25 mmol) 72b, 2.01 g (16.9 mmol) 54a und 2.01 g (13.2 mmol) CsF erhielt man gemäß der allgemeinen Vorschrift 7.2. nach 72 h bei Raumtemp. 2.15 mmol (51%) *1-Phenyl-4,5-cyclohepta-1',3'-dieno-1,2,3-triazol (108a)* und 0.11 mmol (2%) *1-Phenyl-4,5-cyclohepta-1',6'-dieno-1,2,3-triazol (109a)*. Umkristallisieren aus Cyclohexan lieferte 0.391 g (43%) 108a ohne 109a als farblose Kristalle vom Schmp. 119°C. Die Ausbeutebestimmung an 108a und 109a erfolgte durch ¹H-NMR-Integration des 6-ständigen Protons von 108a und des Wasserstoffatoms in 10-Stellung von 109a bei $\delta = 6.65$ bz. 6.25.

Bei einem analogen Experiment mit 5.44 g (45.6 mmol) 54a, 2.00 g (8.16 mmol) 72b erhielt man mit 90-proz. Konversion an 72b nach 24 h bei 65°C 2.86 mmol (39%) 108a und 1.91 mmol (26%) 109a. Fraktionierende Kristallisation aus Cyclohexan ließ 109a auf 79% anreichern.

108a: IR (KBr): 3040, 2930, 2860, 1640, 1590, 1500, 1445, 1405, 1260, 1095, 1005, 813, 768, 697, 682 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.92$ (m, 2H; 9-H₂), 2.44 (m, 2H; 8-H₂), 2.84 (m, 2H; 10-H₂), 5.87 (dt, ABX₂-System: ³J_{AB} = 12 Hz, ³J_{BX} = 5.0 Hz, 1H; 7-H), 6.65 (dt, ABX₂-System: ³J_{AB} = 12 Hz, ⁴J_{AX} = 1.5 Hz, 1H; 6-H), 7.42 (m, 5H; Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 22.26$ (t; C-9), 26.08 (t; C-8), 30.44 (t; C-10), 120.10 (d; C-7), 124.76 (d; C-2', C-6'), 129.21 (d; C-4'), 129.36 (d; C-3', C-5'), 130.27 (d; C-6), 134.73 (s; C-5), 136.33 (s; C-1'), 143.99 (s; C-4).

MS (70 eV): m/e = 211 (40%, M⁺), 182 (100%), 168 (35), 80 (45), 79 (30), 77 (50), 51 (55), 41 (45), 40 (30).

C₁₃H₁₃N₃ (211.3) Ber. C 73.91 H 6.20 N 19.89

Gef. C 74.14 H 6.10 N 20.02

Ber. 211.11095 Gef. 211.111 (MS)

109a: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.97 (m, 2H; 7- H_2), 2.53 (m, 2H; 9- H_2), 3.12 (m, 2H; 6- H_2), 5.98 (dt, ABX_2 -System: $^3\text{J}_{\text{AB}}$ = 12 Hz, $^3\text{J}_{\text{BX}}$ = 3.5 Hz, 1H; 9-H), 6.25 (dt, ABX_2 -System, $^3\text{J}_{\text{AB}}$ = 12 Hz, $^4\text{J}_{\text{AX}}$ = 1.0 Hz, 1H; 10-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 22.35 (t; C-7), 27.41 (t; C-8), 31.29 (t; C-6), 113.74 (d; C-10), 125.64 (d; C-2', C-6'), 129.36 (s; C-5), 129.36 (d; C-3', C-4', C-5'), 131.88 (s; C-1'), 135.09 (d; C-9), 146.24 (s; C-4).

Analyse eines 79:21-Gemisches aus 109a und 108a:

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$ (211.3) Ber. C 73.91 H 6.20 N 19.89

Gef. C 73.91 H 6.31 N 19.67

Die Zuordnung der Strukturen 108a und 109a erfolgte willkürlich und könnte ebenso umgekehrt lauten.

Versuch der Isomerisierung von 108a und 109a

Etwa 100 mg eines spektroskopisch bestimmten 21:79-Gemisches an 108a und 109a wurden in 0,50 ml d_6 -DMSO gelöst und im NMR-Rohr 18 h bei 80°C gehalten. Die elektronische $^1\text{H-NMR}$ -Integration lieferte ein 108a/109a-Verhältnis von 23:77. Anschließend wurde der Probe eine Spatelspitze CsF zugefügt und weitere 18 h bei 80°C erhitzt. Das Integralverhältnis beider Komponenten ergab sich nun zu 26:74. In allen Fällen liegen die Abweichungen mit maximal 5% im Fehlerbereich der $^1\text{H-NMR}$ -Meßmethode.

Katalytische Hydrierung eines 72:28-Gemisches an 108a/109a

0.357 g (1.69 mmol) 108a/109a-Gemisch (Verhältnis 72:28) wurden zusammen mit 20.0 mg Palladium-Tierkohle-Katalysator (Merck) in 10 ml Ethanol in einer Hydrierapparatur unter Wasserstoffatmosphäre 5 h geschüttelt. Nach Abtrennen des Katalysators und Abrotieren des Lösungsmittels erhielt man nach Umkristallisieren aus Cyclohexan 0.235 g (65%) 1-Phenyl-4,5-cyclohepteno-1,2,3-triazol (110) als farblose Kristalle vom Schmp. 116.5-118°C (Lit ^{118,119} 117-118°C).

IR (KBr): 3055, 2925, 2840, 1595, 1498, 1007, 773, 766, 698 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.80 (m, 6H; 7- H_2 , 8- H_2 , 9- H_2), 2.35-3.25 (breites m, 4H; 6- H_2 , 10- H_2), 7.46 (enges m, 5H; Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 25.05 (t; C-8), 27.38 (t; C-7, C-9), 27.50 (t; C-10), 31.20 (t; C-6), 125.61 (d; C-2', C-6'), 129.42 (d; C-4'), 129.61 (d; C-3', C-5'), 135.88, 136.91 (2s; C-5, C-1' mit unsicherer Zuordnung), 147.54 (s; C-4).

MS (70 eV): m/e = 213 (10%, M^{+}), 185 (35%), 184 (100), 156 (30), 117 (30), 104 (70), 77 (100), 67 (35), 51 (50).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (213.3) Ber. C 73.21 H 7.09 N 19.70

Gef. C 72.99 H 7.06 N 19.45

7.10.2. Benzylazid (54c)

Aus 2.13 g (8.67 mmol) 72b, 1.07 g (8.00 mmol) 54c und 2.00 g (34.4 mmol) KF erhielt man gemäß der allgemeinen Vorschrift nach 24 h bei 75°C neben quantitativem Umsatz an 72b 2.22 mmol (25%) 1-Benzyl-4,5-cyclhepta-1',3'-dieno-1,2,3-triazol (108a) und 0.75 mmol (9%) 1-Benzyl-4,5-cyclohepta-1',6'-dieno-1,2,3-triazol (109b). Umkristallisieren aus Cyclohexan lieferte 0.282 g (14%) 108b als farblose Kristalle vom Schmp. 91-92°C. Bei dem Versuch, 109b durch präparative Schichtchromatografie (PSC) rein zu isolieren, wurde das Material aus der Mutterlauge zerstört. Die Ausbeutebestimmung erfolgte durch $^1\text{H-NMR}$ -Integration der Signale für die benzyllische Methylengruppe bei δ = 5.38 für 108b und δ = 5.43 für 109b.

108b: IR (KBr): 3060, 2970, 2880, 1496, 1455, 1436, 1405, 1226, 778, 717, 693, 680 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.83 (m, 2H; 9- H_2), 2.34 (m, 2H; 8- H_2), 2.65 (m, 2H; 10- H_2), 5.38 (s, 2H; benzyll- CH_2), 5.77 (dt, ABX₂-System: $^3J_{\text{AB}}$ = 12 Hz, $^3J_{\text{BX}}$ = 5.5 Hz, 1H; 7-H), 6.56 (dt, ABX₂-System: $^3J_{\text{AB}}$ = 12 Hz, $^4J_{\text{AX}}$ = 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.20 (m, 5H; Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 22.02 (t; C-9), 24.84 (t; C-8), 29.87 (t; C-10), 51.73 (t; C-11), 120.37 (d; C-7), 127.03 (d; C-2', C-6'), 128.15 (d; C-3', C-5'), 128.85 (d; C-4'), 130.00 (d; C-6), 134.39, 134.85 (2s; C-1', C-5 mit unsicherer Zuordnung), 144.12 (s; C-4).

MS (70 eV): m/e = 225 (35%, M^{+}), 106 (30%), 91 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (225.3) Ber. C 74.64 H 6.71 N 18.65

Gef. C 74.61 H 6.87 N 18.78

Die spektroskopischen Daten von 109b ließen sich nur aus den Spektren des Rohprodukts entnehmen:

109b: ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 5.43 (s, 2H; benzyl- CH_2).

Alle anderen Signale werden von den Banden von 108b verdeckt.

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 26.87, 27.41, 31.14, 112.89, 126.64, 126.88, 127.49, 127.67, 128.43, 129.30, 135.30.

Die Zuordnung der Strukturen 108c und 109c erfolgte willkürlich und könnte ebenso umgekehrt lauten.

7.11. Umsetzung mit Diazoalkanen (113)

7.11.1. Diazoessigsäure-ethylester (113a)

Aus 2.08 g (8.49 mmol) 72b, 5.45 g (47.8 mmol) 113a und 2.00 g (24.4 mmol) KF erhielt man nach der allgemeinen Vorschrift nach 24 h bei 75°C mit einem Umsatz an 72b von 90% 2.65 mmol (35%) 3-Carboethoxy-4,5-cyclohepta-1',6'-dieno-pyrazol (115) und 0.72 mmol (9%) 3-Carboethoxy-cyclohepta-1',3'-dieno-pyrazol (116). Das Rohöl wurde bei 135°C/0.001 Torr im Kugelrohr vom Rückstand befreit. Aus Ether fielen im Gefrierfach 0.314 g (20%) farblose Kristalle an nahezu reinem 115 an vom Schmp. 83-85°C. Die spektroskopische Ausbeutebestimmung erfolgte durch ^1H -NMR-Integration der Signale für 10-H bei δ = 6.95 im Falle von 115 und δ = 6.40 für das 6-H in 116.

115: ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.32 (t, ^3J = 7.5 Hz, 3H; Ethyl- CH_3), 1.93 (m, 2H; 7- H_2), 2.44 (m, 2H; 8- H_2), 2.95 (m, 2H; 6- H_2), 4.34 (q, ^3J = 7.5 Hz, 2H; Ethyl- CH_2), 5.81 (dt, ABX_2 -System: $^3\text{J}_{\text{AB}}$ = 12.5 Hz, $^3\text{J}_{\text{BX}}$ = 5.0 Hz, 1H; 9-H), 6.95 (dt, ABX_2 -System: $^3\text{J}_{\text{AB}}$ = 12.5 Hz, $^4\text{J}_{\text{AX}}$ = 1.5 Hz, 1H; 10-H), 11.0-12.7 (breites m, 1H; N-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 14.33$ (q; Ethyl- CH_3), 23.05 (t; C-7), 28.74 (t; C-8), 31.99 (t; C-6), 60.97 (t; Ethyl- CH_2), 118.40 (d; C-9), 120.22 (s; C-4), 131.18 (d; C-10), 133.18 (s; C-5), 150.17 (s; C-3), 160.93 (s; C=O).

MS (70 eV): $m/e = 206$ (100%, M^{+}), 177 (95%), 160 (35), 159 (35), 133 (55), 31 (30), 29 (50), 27 (40).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (206.3) Ber. C 64.06 H 6.84 N 13.58

Gef. C 63.72 H 6.79 N 13.43

Die ^1H -NMR-Resonanzen von 116 werden bis auf jene des 6-ständigen Protons bei $\delta = 6.40$ von den Signalen der Verbindung 115 überlagert. Weitere spektroskopische Daten waren aufgrund der geringen Materialmenge und der sich daraus ergebenden Trennprobleme nicht erhältlich.

Die Zuordnung der Strukturen 115 und 116 für Haupt- und Minderkomponente erfolgte willkürlich und könnte ebenso umgekehrt lauten.

7.11.2. Diphenyldiazomethan (113b)

1.04 g (4.24 mmol) 72b, 0.832 g (4.28 mmol) 113b und 2.32 g (15.3 mmol) CsF ergaben nach 48 h bei Raumtemp. eine Konversion an 72b von 76%. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohöls ließ nicht auf das Vorliegen definierter Produkte schließen. Der Ansatz wurde verworfen.

7.12. Umsetzung mit Nitronen (53)

7.12.1. N-Methyl- α -phenyl-nitron (53a)

Aus 2.06 g (8.38 mmol) 72b, 1.10 g (8.16 mmol) 53a und 4.00 g (26.3 mmol) CsF erhielt man gemäß der allgemeinen Vorschrift nach 100 h bei Raumtemp. mit quantitativem Umsatz an 72b ein Rohöl, das mit Kugelrohrdestillation bei $105^\circ\text{C}/0.001$ Torr 0.930 g (50%) *N-Methyl-3-phenyl-cyclohepta-[4,5:2',3']-1',3'-dieno-isoxazolidin (117a)* als gelbe Flüssigkeit lieferte.

IR (Film): 3050, 3030, 3010, 2930, 2890, 1678, 1453, 1152, 1125, 1075, 698 cm^{-1} .

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.83 (m, 2H; 8-H₂), 2.22 (m, 4H; 7-H₂, 9-H₂), 2.63 (s, 3H, N-CH₃), 4.17 (dt, ⁵J = 2.0 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H; 3-H), 5.19 (t, ³J = 5.0 Hz, 1H; 6-H), 5.28 (t, ³J = 5.0 Hz, 1H; 10-H), 7.28 (s, 5H; Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.72 (t; C-8), 27.26, 30.65 (2t; C-7, C-9, oder umgekehrt), 44.13 (q; N-CH₃), 77.39 (d; C-3), 99.98 (d; C-6), 127.30 (d; C-10), 127.94 (d; C-4'), 128.40, 128.61 (2d; C-2', C-3', C-5', C-6'), 138.45, 139.69 (2s; C-4, C-1' oder umgekehrt), 155.66 (s; C-5).

MS (70 eV): m/e = 227 (50%, M⁺), 226 (100%), 198 (75%), 129 (50%), 115 (50%), 91 (80%), 77 (50%).

C ₁₅ H ₁₇ N	O	(227.3)	Ber.	C 79.26	H 7.54	N 6.16
			Gef.	C 79.51	H 7.74	N 5.96

7.12.2. N,α-Diphenylnitron (53b)

Aus 1.00 g (4.08 mmol) 72b, 0.780 g (4.00 mmol) 53b und 2.10 g (13.8 mmol) CsF erhielt man gemäß der allgemeinen Vorschrift nach 48 h bei Raumtemp. mit quantitativem Umsatz an 72b 2.26 mmol (57%) (2-R, 6-S)-2-Phenyl-3-azabenzod[bicyclo-[4.4.1]-2,9-trans-undeca-4,10-dien-11-on (118). Die Ausbeute wurde durch ¹H-NMR-Integration der Bande des 10-ständigen Protons bei δ = 5.68 ermittelt. Umkristallisieren des Rohprodukts aus Methylchlorid/Pentan = 1:5 lieferte 0.573 g (50%) 118 in farblosen Kristallen vom Schmp. 166-168°C.

IR (CHCl₃): 3345, 2995, 2935, 2855, 1708, 1600, 1495, 1457, 1077, 880 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.33-2.85 (breites m, 6H; 7-H₂, 8-H₂, 9-H₂), 3.59 (m, 1H; N-H, fehlt im Spektrum nach D₂O-Zugabe), 3.80 (t, ³J = 4.5 Hz, 1H; 6-H), 4.88 (enges m, 1H; 2-H), 5.68 (t, ³J = 6.5 Hz, 1H; 10-H), 6.80-7.63 (breites m, 9H; Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 20.38 (t; C-8), 29.27 (t; C-7), 32.95 (t; C-9), 54.19 (d; C-6), 70.88 (d; C-2), 124.22, 124.61, 126.73, 127.09, 127.76, 128.03, 128.64 (7d; C-10 und Aromaten-C in unbekannter Reihenfolge), 133.33, 140.78, 145.81, 146.72 (4s; C-1, C-4, C-5, C-*ipso*-Phenyl, mit unsicherer Zuordnung), 210.63 (s; C-11).

MS (70 eV): m/e = 289 (100%, M^{+}), 260 (20%), 158 (20%), 156 (30), 131 (25), 130 (45), 115 (30), 77 (25).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}$ (289.4) Ber. C 83.01 H 6.62 N 4.84

Gef. C 82.98 H 6.75 N 4.78

Ber. 289.14666 Gef. 189.145 (MS)

Konkurrenzexperiment mit Diphenylisobenzofuran (83) und Diphenylnitron (53b)

Völlig analog wurde 1.00 g (4.08 mmol) 72b mit 2.00 g (13.2 mmol) CsF gemäß der allgemeinen Vorschrift in Gegenwart von 0.805 g (4.08 mmol) 53b und 1.10 g (4.08 mmol) 83 48 h bei Raumtemp. gehalten und das Rohprodukt ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht.

Durch Integration der Bande für zwei *ortho*-Wasserstoffatome bei δ = 8.33 ließ sich das Nitron 53b zu 87% (3.56 mmol) wiedererkennen. Zusätzlich konnten 2.21 mmol (54%) *1,9-Diphenyl-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{2,7}]dodeca-2,7,10-trien* (120) isoliert werden, das durch Spektrenvergleich von authentischem Material ^{26,59} identifiziert wurde. Zur Ausbeutebestimmung wurde über den Bereich der olefinischen Signale bei δ = 5.60-6.30 integriert. Die Konversion an 72b war in diesem Experiment quantitativ.

7.12.3. Röntgenstrukturanalyse von 118

Tab. 22. Daten zur Röntgenstrukturanalyse von 118

Strahlung	Cu-K α	$\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
Kristallsystem		monoklin
a	10.891 (2) $\text{\AA}$	
b	12.663 (2) $\text{\AA}$	$\beta = 101.87 (2)$
c	22.865 (5) $\text{\AA}$	
V	3085.9 (10) $\text{\AA}^3$	
Raumgruppe	$P2/n$	$Z = 8$
Äquivalente Positionen		$x, \quad y, \quad z$ $-x \quad -y \quad -z$ $0.5-x \quad y \quad 0.5-z$ $0.5+x \quad -y \quad 0.5+z$
Anzahl der gemessenen Reflexionen		4161
Anzahl der verwendeten Reflexionen		3400
$2\theta_{\max}$	114°	
Lösung		MULTAN 80 ^{a)}
Verfeinerung		SHELX 76 ^{a)}
Konvergenz		$R_{wF} = 0.505$

a) Lit. 146, 147

Tab. 23. Atompositionen für 115

Atom	X/A	Y/B	Z/C	Atom	X/A	Y/B	Z/C
U01A	2094(3)	-2471(2)	2629(1)	H05	4857(4)	-4808(3)	2669(2)
C02A	2804(3)	-2991(3)	2994(2)	H5	2933(34)	-5717(30)	2722(16)
C03A	4044(3)	-3393(3)	2901(2)	H07	3649(4)	-6814(3)	3482(2)
C04A	3939(4)	-4448(3)	2601(2)	H08	3800(4)	-7080(4)	4554(2)
M05A	3041(3)	-5076(2)	2861(1)	H09	3527(4)	-5574(4)	5196(2)
C06A	3227(3)	-5164(3)	3495(2)	H10	2972(4)	-3836(3)	4746(2)
C07A	3508(4)	-6152(3)	3759(2)	H12	1563(3)	-3291(2)	3587(1)
C08A	3591(4)	-6307(4)	4359(2)	H13A	2911(4)	-2351(3)	4428(2)
C09A	3420(4)	-5467(4)	4720(2)	H13B	2774(4)	-1558(3)	3783(2)
C10A	3132(4)	-4484(3)	4464(2)	H14A	4859(4)	-1523(3)	4417(2)
C11A	3017(3)	-4303(3)	3856(2)	H14B	4980(4)	-2891(3)	4294(2)
C12A	2558(3)	-3224(2)	3605(1)	H15A	6079(4)	-1680(3)	3686(2)
C13A	3169(4)	-2276(3)	3998(2)	H15B	4560(4)	-1342(3)	3295(2)
C14A	4577(4)	-2158(3)	4103(2)	H16	5972(3)	-3212(3)	3077(2)
C15A	5123(4)	-1952(3)	3550(2)	H18	5355(4)	-4214(3)	1778(2)
C16A	5094(3)	-2904(3)	3154(2)	H19	4664(6)	-3945(3)	689(2)
C17A	3475(3)	-4354(2)	1925(1)	H20	2419(6)	-3941(3)	221(2)
C18A	4369(4)	-4211(3)	1573(2)	H21	840(5)	-4229(3)	834(2)
C19A	3974(6)	-4061(3)	961(2)	H22	1524(4)	-4464(3)	1931(1)
C20A	2708(6)	-4060(3)	697(2)	H04	5049(2)	1434(2)	2511(1)
C21A	1825(5)	-4217(3)	1040(2)	H5	6911(38)	2481(33)	2448(18)
C22A	2213(4)	-4361(3)	1656(1)	H07	5588(3)	3579(2)	1808(1)
O01B	9041(2)	- 600(2)	2266(1)	H08	4645(3)	3946(2)	750(1)
O02B	7136(2)	- 105(2)	2003(1)	H09	4732(3)	2598(3)	-13(1)
C03B	5998(2)	114(2)	2257(1)	H10	5783(3)	902(2)	277(1)
C04B	6007(2)	1170(2)	2557(1)	H12	7899(3)	398(2)	1252(1)
M05B	6794(2)	1861(2)	2257(1)	H13A	6995(3)	-1418(3)	1110(1)
C06B	6236(2)	2040(2)	1638(1)	H13B	6307(3)	- 564(3)	525(1)
C07B	5637(3)	2993(2)	1470(1)	H14A	4456(3)	- 400(2)	959(1)
C08B	5100(3)	3199(2)	875(1)	H14B	4742(3)	-1705(2)	753(1)
C09B	5147(3)	2448(3)	451(1)	H15A	5788(3)	-1951(2)	1866(1)
C10B	5748(3)	1491(2)	615(1)	H15B	4136(3)	-1887(2)	1675(1)
C11B	6304(2)	1267(2)	1209(1)	H16	4198(3)	- 365(2)	2290(1)
C12B	6998(3)	223(2)	1357(1)	H18	7533(3)	- 270(2)	3261(1)
C13B	6379(3)	- 749(3)	992(1)	H19	8166(3)	- 281(3)	4363(1)
C14B	5070(3)	-1074(2)	1064(1)	H20	7552(3)	1161(3)	4949(1)
C15B	4994(3)	-1447(2)	1696(1)	H21	6256(3)	2607(3)	4446(1)
C16B	5019(3)	- 522(2)	2108(1)	H22	5564(3)	2611(2)	3341(1)
C17B	6507(2)	1166(2)	3230(1)				
C13B	7239(3)	361(2)	3520(1)				
C19B	7603(3)	359(3)	4138(1)				
C20B	7255(3)	1160(3)	4465(1)				
C21B	6530(3)	1973(3)	4184(1)				
C22B	6142(3)	1977(2)	3564(1)				

Tab. 24. Bindungsabstände in 115

Bindung	Abstand ($\text{\AA}$)	Bindung	Abstand ($\text{\AA}$)	Bindung	Abstand ($\text{\AA}$)
C02A---C01A	1.210 (0.004)	C06B---N05B	1.437 (0.003)	H19---C19A	1.080 (0.008)
C03A---C02A	1.499 (0.005)	C07B---C06B	1.389 (0.004)	H20---C20A	1.080 (0.006)
C12A---C02A	1.504 (0.005)	C11B---C06B	1.398 (0.004)	H21---C21A	1.080 (0.007)
C04A---C03A	1.496 (0.005)	C08B---C07B	1.392 (0.004)	H22---C22A	1.080 (0.006)
C16A---C03A	1.324 (0.005)	C09B---C08B	1.366 (0.004)	H04---C04B	1.080 (0.004)
N05A---C04A	1.478 (0.005)	C10B---C09B	1.392 (0.004)	H5---N05B	0.895 (0.041)
C17A---C04A	1.528 (0.004)	C11B---C10B	1.398 (0.003)	H07---C07B	1.080 (0.004)
C06A---N05A	1.427 (0.004)	C12B---C11B	1.526 (0.004)	H08---C08B	1.080 (0.004)
C07A---C06A	1.396 (0.005)	C13B---C12B	1.560 (0.004)	H09---C09B	1.080 (0.004)
C11A---C06A	1.414 (0.005)	C14B---C13B	1.524 (0.005)	H10---C10B	1.080 (0.004)
C08A---C07A	1.372 (0.006)	C15B---C14B	1.541 (0.004)	H12---C12B	1.080 (0.004)
C09A---C08A	1.381 (0.006)	C16B---C15B	1.499 (0.004)	H13A---C13B	1.080 (0.004)
C10A---C09A	1.383 (0.006)	C18B---C17B	1.377 (0.004)	H13B---C13B	1.080 (0.004)
C11A---C10A	1.385 (0.005)	C22B---C17B	1.387 (0.004)	H14A---C14B	1.080 (0.004)
C12A---C11A	1.526 (0.004)	C19B---C18B	1.388 (0.004)	H14B---C14B	1.080 (0.004)
C13A---C12A	1.564 (0.004)	C20B---C19B	1.364 (0.005)	H15A---C15B	1.080 (0.004)
C14A---C13A	1.509 (0.006)	C21B---C20B	1.376 (0.004)	H15B---C15B	1.080 (0.004)
C15A---C14A	1.526 (0.006)	C22B---C21B	1.392 (0.004)	H16---C16B	1.080 (0.004)
C16A---C15A	1.505 (0.005)	H05---C04A	1.080 (0.005)	H18---C18B	1.080 (0.004)
C18A---C17A	1.396 (0.006)	H5---N05A	0.871 (0.038)	H19---C19B	1.080 (0.005)
C22A---C17A	1.386 (0.005)	H07---C07A	1.080 (0.004)	H20---C20B	1.080 (0.004)
C19A---C19A	1.390 (0.005)	H08---C08A	1.080 (0.006)	H21---C21B	1.080 (0.005)
C20A---C19A	1.387 (0.005)	H09---C09A	1.080 (0.006)	H22---C22B	1.080 (0.004)
C21A---C20A	1.375 (0.006)	H10---C10A	1.080 (0.006)		
C22A---C21A	1.397 (0.005)	H12---C12A	1.080 (0.006)		
C02B---C01B	1.217 (0.003)	H13A---C13A	1.080 (0.006)		
C03B---C02B	1.499 (0.004)	H13B---C13A	1.080 (0.005)		
C12B---C02B	1.512 (0.004)	H14A---C14A	1.080 (0.005)		
C04B---C03B	1.502 (0.003)	H14B---C14A	1.080 (0.006)		
C16B---C03B	1.324 (0.004)	H15A---C15A	1.080 (0.006)		
N05B---C04B	1.487 (0.004)	H15B---C15A	1.080 (0.006)		
C17B---C04B	1.525 (0.003)	H16---C16A	1.080 (0.005)		
		H18---C18A	1.080 (0.006)		

Tab. 25. Bindungswinkel in 115

Winkel	Betrag (°)	Winkel	Betrag (°)	Winkel	Betrag (°)
C03A-C02A-001A	123.6 (0.3)	C113-C108-C09B	121.6 (0.3)	H19 -C19A-C18A	119.4 (0.6)
C12A-C02A-001A	122.5 (0.3)	C108-C118-C06B	117.7 (0.2)	C20A-C19A-H19	119.8 (0.5)
C12A-C02A-C03A	113.7 (0.3)	C12B-C118-C06B	123.1 (0.2)	H20 -C20A-C19A	119.7 (0.7)
C04A-C03A-C02A	112.5 (0.3)	C12B-C118-C10B	119.1 (0.2)	C21A-C20A-H20	120.2 (0.6)
C16A-C03A-C02A	120.1 (0.3)	C11B-C12B-C02B	113.5 (0.2)	H21 -C21A-C20A	120.0 (0.4)
C16A-C03A-C04A	126.5 (0.3)	C13B-C12B-C02B	104.6 (0.2)	C22A-C21A-H21	120.4 (0.5)
N05A-C04A-C03A	106.9 (0.3)	C13B-C12B-C11B	115.2 (0.2)	H22 -C22A-C17A	119.2 (0.3)
C17A-C04A-C03A	111.9 (0.3)	C14B-C13B-C12B	117.8 (0.3)	H22 -C22A-C21A	120.0 (0.4)
C17A-C04A-N05A	109.9 (0.3)	C15B-C14B-C13B	114.6 (0.2)	A04 -C04B-C03B	108.3 (0.2)
C06A-N05A-C04A	118.9 (0.3)	C163-C15B-C14B	110.6 (0.2)	N05B-C04B-H04	114.2 (0.2)
C07A-C06A-N05A	118.8 (0.3)	C15B-C16B-C03B	123.2 (0.3)	C17B-C04B-H04	103.6 (0.2)
C11A-C06A-N05A	121.9 (0.3)	C18B-C17B-C04B	122.7 (0.2)	H5 -N05B-C04B	109.2 (2.9)
C11A-C06A-C07A	119.1 (0.3)	C22B-C17B-C04B	118.1 (0.2)	C06B-N05B-H5	109.4 (2.5)
C08A-C07A-C06A	121.6 (0.4)	C22B-C17B-C18B	119.2 (0.2)	H07 -C07B-C06B	119.3 (0.3)
C09A-C08A-C07A	119.9 (0.4)	C19B-C18B-C17B	120.4 (0.3)	C08B-C07B-H07	120.0 (0.3)
C10A-C09A-C08A	119.2 (0.4)	C20B-C19B-C18B	120.6 (0.3)	H08 -C08B-C07B	120.0 (0.3)
C11A-C10A-C09A	122.5 (0.4)	C21B-C20B-C19B	119.6 (0.3)	C09B-C08B-H08	120.3 (0.3)
C10A-C11A-C09A	117.7 (0.3)	C22B-C21B-C20B	120.5 (0.3)	H09 -C09B-C08B	120.3 (0.3)
C12A-C11A-C06A	123.3 (0.3)	C21B-C22B-C17B	119.7 (0.3)	C10B-C09B-H09	119.8 (0.3)
C12A-C11A-C10A	119.7 (0.3)	H05 -C04A-C03A	109.3 (0.3)	H10 -C10B-C09B	119.5 (0.3)
C11A-C12A-C02A	114.8 (0.3)	N05A-C04A-H05	112.5 (0.3)	C11B-C10B-H10	118.9 (0.3)
C13A-C12A-C02A	104.3 (0.3)	C17A-C04A-H05	106.5 (0.4)	H12 -C12B-C02B	111.2 (0.2)
C13A-C12A-C11A	113.8 (0.2)	H5 -N05A-C04A	114.0 (2.7)	H12 -C12B-C11B	101.8 (0.3)
C14A-C13A-C12A	117.7 (0.3)	C06A-N05A-H5	106.2 (2.4)	C13B-C12B-H12	110.8 (0.3)
C15A-C14A-C13A	116.2 (0.3)	H07 -C07A-C06A	119.2 (0.4)	H13A-C13B-C12B	107.8 (0.3)
C16A-C15A-C14A	113.4 (0.3)	C08A-C07A-H07	119.2 (0.4)	H13B-C13B-C12B	107.0 (0.3)
C15A-C16A-C03A	123.1 (0.4)	H08 -C08A-C07A	120.4 (0.5)	H13B-C13B-H13A	109.5 (0.4)
C18A-C17A-C04A	117.9 (0.3)	C09A-C08A-H08	119.7 (0.4)	C14B-C13B-H13A	106.0 (0.3)
C22A-C17A-C04A	122.7 (0.3)	H09 -C09A-C08A	120.3 (0.5)	C14B-C13B-H13B	106.6 (0.3)
C22A-C17A-C18A	119.4 (0.3)	C10A-C09A-H09	120.5 (0.5)	H14A-C14B-C13B	108.3 (0.3)
C19A-C18A-C17A	119.4 (0.4)	H10 -C10A-C09A	118.8 (0.4)	H14B-C14B-C13B	108.6 (0.3)
C20A-C19A-C18A	120.8 (0.5)	C11A-C10A-H10	118.7 (0.4)	H14B-C14B-H14A	109.5 (0.3)
C21A-C20A-C19A	120.1 (0.4)	H12 -C12A-C02A	110.4 (0.3)	C15B-C14B-H14A	107.4 (0.3)
C22A-C21A-C20A	119.5 (0.4)	H12 -C12A-C11A	101.1 (0.3)	C15B-C14B-H14B	108.4 (0.3)
C21A-C22A-C17A	120.8 (0.4)	C13A-C12A-H12	112.8 (0.3)	H15A-C15B-C14B	108.9 (0.3)
C03B-C02B-001B	123.6 (0.2)	H13A-C13A-C12A	107.2 (0.4)	H15B-C15B-C14B	109.2 (0.3)
C12B-C02B-001B	122.1 (0.3)	H13B-C13A-C12A	107.6 (0.3)	H15B-C15B-H15A	109.5 (0.3)
C12B-C02B-C03B	113.9 (0.2)	H13B-C13A-H13A	109.5 (0.4)	C16B-C15B-H15A	109.1 (0.3)
C04B-C03B-C02B	114.3 (0.2)	C14A-C13A-H13A	108.1 (0.4)	C16B-C15B-H15B	109.5 (0.3)
C16B-C03B-C02B	118.3 (0.2)	C14A-C13A-H13B	106.6 (0.4)	H16 -C16B-C03B	118.3 (0.3)
C16B-C03B-C04B	126.1 (0.2)	H14A-C14A-C13A	108.7 (0.4)	H16 -C16B-C15B	118.5 (0.3)
N05B-C04B-C03B	105.3 (0.2)	H14B-C14A-C13A	107.1 (0.4)	H18 -C18B-C17B	119.5 (0.3)
C17B-C04B-C03B	115.1 (0.2)	H14B-C14A-H14A	109.5 (0.4)	C19B-C18B-H15	120.1 (0.3)
C17B-C04B-N05B	110.4 (0.2)	C15A-C14A-H14A	108.5 (0.4)	H19 -C19B-C18B	120.1 (0.3)
C06B-N05B-C04B	112.3 (0.2)	C15A-C14A-H14B	106.7 (0.4)	C20B-C19B-H19	119.4 (0.3)
C07B-C06B-N05B	119.2 (0.2)	H15A-C15A-C14A	109.5 (0.4)	H20 -C20B-C19B	120.3 (0.3)
C11B-C06B-N05B	120.5 (0.2)	H15B-C15A-C14A	109.2 (0.4)	C21B-C20B-H20	120.2 (0.4)
C10B-C06B-C07B	120.3 (0.2)	H15B-C15A-H15A	107.5 (0.5)	H21 -C21B-C20B	119.5 (0.3)
C08B-C07B-C06B	120.9 (0.3)	C16A-C15A-H15A	109.1 (0.4)	C22B-C21B-H21	120.0 (0.3)
C09B-C08B-C07B	119.7 (0.3)	C16A-C15A-H15B	108.0 (0.4)	H22 -C22B-C17B	119.7 (0.3)
C10B-C09B-C08B	119.9 (0.3)	H16 -C16A-C03A	118.3 (0.4)	H22 -C22B-C21B	120.6 (0.3)
		H16 -C16A-C15A	118.6 (0.4)		
		H18 -C18A-C17A	119.9 (0.4)		
		C19A-C15A-H15	120.7 (0.5)		

7.13. Weitere Abfangversuche an 61

Die Abfangversuche mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (137), Ethyl-vinyl-ether (138) und Norbornadien (139) bei 75°C, 58°C und Raumtemp. erbrachten Konversionen an 72b von 88%, 77% und 92%. Definierte Addukte konnten in den ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte nicht erkannt werden. Die Ansätze wurden verworfen.

Versuche zur Di- bzw. Trimerisierung von 61

3.00 g (12.2 mmol) 72b wurden zusammen mit 2.32 g (40.0 mmol) KF gemäß der allgemeinen Vorschrift 17 h bei 110°C gehalten und analog aufgearbeitet. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohöls deutete auf polymeres Material hin; der Umsatz an 72b war quantitativ.

Ein analoges Experiment mit 3.32 g (13.5 mmol) 72b und 9.29 g (61.1 mmol) CsF unter Zusatz von 0.78 g (6.00 mmol) wasserfreiem Nickel(II)chlorid, erbrachte in 25 ml DMSO nach 3 h bei 115°C das nämliche Ergebnis.

8. Alternative Propellansynthesen

8.1. Synthese der Tricycloheptylsilane

8.1.1. Ausgangsverbindungen

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (2)¹³ und Trimethyl(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)silan (73a)¹⁶ wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. N,N,N,N-Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) wurde käuflich erworben und zur Befreiung von Wasserspuren von Lithiumaluminiumhydrid destilliert.

8.1.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift

Variante A: Eine Lösung von 20.0 g (212 mmol) 2, 31.5 g (271 mmol) TMEDA und 212 mmol n-BuLi (1.5 M) in n-Hexan wurde

48 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre gehalten, wonach der sich bildende gelbe Niederschlag durch Zugabe von TMEDA und Hexan in Lösung gebracht wurde. Zu dieser Mischung tropfte man unter Rühren bei 0°C eine Lösung von 212 mval (bezogen auf Chlorid) des entsprechenden Chlorsilans in Hexan. Man rührte weitere 12 h bei Raumtemp., fügte 100 ml dest. Wasser zu und trennte ab. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 50 ml Hexan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden zur Beseitigung der Aminbase dreimal mit je 80 ml einer gesättigten Kupfersulfatlösung und anschließend dreimal mit je 50 ml einer verdünnten ammoniakalischen Lösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde das so erhaltene Rohprodukt durch Destillation oder Kristallisation weiter gereinigt.

Variante B: Aus einer Lösung von 230 mmol (1.5 M) *n*-BuLi in Hexan wurde im Vak. das Solvens abgezogen. Nach Zugabe von 100 ml wasserfreiem Ether und 1.1 Moläquivalenten 2 (bez. auf *n*-BuLi) ließ man zwischen 24 h und 96 h bei Raumtemp. rühren. Anschließend tropfte man bei 0°C 0.7-0.9 Valäquivalente (bez. *n*-BuLi) des entsprechenden Chlorsilans in Ether zu und rührte 24-72 h bei Raumtemp. Die weitere Aufarbeitung folgt der Variante A.

8.1.3. Einzelergebnisse

Dimethylbis(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)silan (164a): Aus 20.0 g (212 mmol) 2, 200 mmol *n*-BuLi und 107 g (82.9 mmol) Dimethyldichlorsilan erhielt man nach Variante B 20.3 g (100%) 164a als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 81-82°C/0.001 Torr.

IR (Film): 2985, 2925, 2850, 1245, 1198, 873, 864, 862, 816, 766, 746 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.06 (s, 6H; SiCH₃), 1.32 (m, 12H; 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.63 (t, ³J = 2.5 Hz, 2H; 7-H), 2.20 (m, 4H; 2-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -4.38$ (q, $^1J_{\text{CH}} = 118.9$; SiCH_3), 2.66 (s; C-1), 13.17 (d, $^1J_{\text{CH}} = 197.5$ Hz; C-7), 20.96 (t, $^1J_{\text{CH}} = 128.3$ Hz; C-3, C-5), 21.05 (t, $^1J_{\text{CH}} = 128.3$ Hz; C-4), 41.52 (d, $^1J_{\text{CH}} = 153.5$ Hz; C-2, C-6).

MS (70 eV): $m/e = 244$ (10%, M^{+}), 185 (30%), 151 (55%), 135 (30), 91 (25), 83 (45), 59 (100), 43 (25).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Si}$ (244.5) Ber. C 78.61 H 9.90

Gef. C 78.29 H 9.89

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}^{28}\text{Si}$ Ber. 244.1647 Gef. 244.163 (MS)

Photoelektronenspektrum (PE): $\text{IP}_1 = 8.40$ eV.

Diphenylbis(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)silan (164b):

Aus 30.0 g (319 mmol) 2, 300 mmol *n*-BuLi und 34.2 g (135 mmol) Diphenyldichlorsilan erhielt man nach Variante B und Umkristallisieren des Rohprodukts aus Methanol 32.8 g (66%) 164b als farblose Kristalle vom Schmp. 97°C.

IR (KBr): 3060, 3000, 2935, 2850, 1425, 1195, 1110, 869, 802, 749, 735, 708, 699 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.40$ (m, 12H; 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.00 (t, $^3J = 3.0$ Hz, 2H; 7-H), 2.20 (m, 4H; 2-H, 6-H), 7.25-7.70 (m, 10H; Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.16$ (s; C-1), 14.02 (d; C-7), 20.75 (t; C-3, C-5), 20.93 (t; C-4), 41.77 (d; C-2, C-6), 127.41, 129.41, 135.11 (3d; Aromaten-C in unbekannter Zuordnung), 135.54 (s; C-1').

MS (70 eV): $m/e = 368$ (25%, M^{+}), 276 (25%), 275 (40), 207 (20), 185 (25), 184 (40), 183 (100), 105 (40).

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Si}$ (368.6) Ber. C 84.72 H 7.66

Gef. C 84.88 H 7.86

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}^{28}\text{Si}$ Ber. 368.19604 Gef. 368.197

PE: $\text{IP}_1 = 8.40$ eV, $\text{IP}_2 = 9.0$ eV.

Tris(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)silan (165a): Aus 20.0 g (212 mmol) 2, 212 mmol *n*-BuLi/TMEDA-Komplex und 9.60 g (70.9 mmol) Silicochloroform isolierte man nach Variante A 8.00 g (37%) 165a als blaßgelbes Öl vom sdp. 110°C/0.001 Torr.

IR (Film): 2985, 2940, 2855, 2105 (Si-H); 1447, 1200, 1036, 873, 818, 805, 760, 749 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.31 (m, 18H; 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.77 (t, ³J = 2.5 Hz, 3H; 7-H), 2.22 (m, 6H; 2-H, 6-H), 4.13 (s, 1H; Si-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.79 (s; C-1), 13.57 (d; C-7), 21.02 (t; C-3, C-4, C-5), 42.53 (d; C-2, C-6).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 1.03 (s; C-1), 13.96 (d; C-7), 21.26 (t; C-3, C-5), 21.35 (t; C-4), 42.77 (d; C-2, C-6).

MS (70 eV): m/e = 308 (5%, M⁺), 215 (90%), 214 (45), 185 (45), 121 (90), 119 (40), 95 (100), 93 (40), 91 (70).

PE: IP₁ = 8.40 eV, IP₂ = 9.40 eV.

C₂₁H₂₈Si (308.5) Ber. C 81.75 H 9.15

Gef. C 81.60 H 9.19

C₂₁H₂₈²⁸Si Ber. 308.19604 Gef. 308.196 (MS)

Methyltris(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)silan (165b): Aus 20.0 g (212 mmol) 2, 213 mmol *n*-BuLi/TMEDA-Komplex und 10.6 g (70.9 mmol) Methyltrichlorsilan erhielt man nach Arbeitsweise A 12.1 g (53%) 165b als gelbliches Öl vom Sdp. 153°C/0.001 Torr.

IR (Film): 2995, 2935, 2855, 1195, 1034, 871, 805; 769, 746 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.13 (s, 3H; Si-CH₃), 1.32 (m, 18H; 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.70 (t, ³J = 2.0 Hz, 3H; 7-H), 2.23 (m, 6H; 2-H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -7.26 (q; Si-CH₃), 2.01 (s; C-1), 13.00 (d; C-7), 21.04 (t; C-3, C-4, C-5), 41.69 (d; C-2, C-6).

MS (70 eV): m/e = 322 (5%, M⁺), 307 (10%), 229 (70), 228 (80), 137 (55), 135 (100), 121 (50), 91 (60), 43 (65).

C₂₂H₃₀Si (322.6) Ber. C 81.92 H 9.37

Gef. C 81.16 H 9.49

C₂₂H₃₀²⁸Si Ber. 322.21169 Gef. 322.21 (MS)

Tetrakis(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)silan (166): Aus 30.0 g (319 mmol) 2, 239 mmol *n*-BuLi und 6.80 g (40.0 mmol) Tetrachlorsilan erhielt man nach Variante B und Umkristallisieren des Rohprodukts aus Ether 11.9 g (74%) 166 als farblose Kristalle vom Schmp. 102-103°C.

IR (KBr): 3005, 2940, 2855, 1447, 1198, 1036, 872, 805, 756, 746 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (m, 24H; 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.78 (t, ³J = 2.5 Hz, 4H; 7-H), 2.19 (m, 8H; 2-H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1.59 (s; C-1), 13.02 (d; C-7), 20.97 (t; C-3, C-4, C-5), 41.52 (d; C-2, C-6).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 1.95 (s; C-1), 13.64 (d; C-7), 21.34 (t, C-3, C-5), 21.44 (t; C-4), 41.91 (d; C-2, C-6).

MS (70 eV): m/e = 400 (5%, M⁺), 307 (40%), 306 (40), 215 (60), 213 (50), 185 (50), 183 (55), 147 (40), 145 (75), 133 (55), 131 (45), 121 (100), 119 (65), 107 (45), 95 (90), 93 (50), 91 (65), 67 (40).

C₂₈H₃₆Si (400.7) Ber. C 83.93 H 9.06

Gef. C 83.78 H 9.04

C₂₈H₃₆²⁸Si Ber. 400.25864 Gef. 400.256

1,7-Bis(trimethylsilyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (162) und *1-{Dimethyl[(trimethylsilyl)methyl]-silyl}tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan* (163): Aus 11.4 g (68.5 mmol) 73, 68.5 mmol *n*-BuLi und 7.44 g (68.5 mmol) Trimethylchlorsilan erhielt man nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift B ein Rohprodukt, das bei fraktionierender Destillation an der Drehbandkolonne 6.00 g (37%) 162 und 0.50 g (3%) 163 als farblose Flüssigkeiten vom Sdp. 94-95°C/12 Torr bzw. 105°C/12 Torr lieferte.

162: IR (Film): 2975, 2935, 2855, 1250, 907, 872, 854, 833, 755, 749 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.05 (s, 18H; Si-CH₃), 1.32 (m, 6H; 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.85 (m, 2H; 2-H, 6-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = -1.04$ (q, $^1J_{\text{CH}} = 118.6$ Hz; Si- CH_3), 13.65 (s; C-1, C-7), 21.42 (t, $^1J_{\text{CH}} = 127.0$ Hz; C-4), 21.54 (t, $^1J_{\text{CH}} = 127.0$ Hz; C-3, C-5), 40.04 (d, $^1J_{\text{CH}} = 152.5$ Hz; C-2, C-6).

MS (70 eV): $m/e = 238$ (15%, $\text{M}^{+\bullet}$), 223 (5%), 155 (20), 150 (20), 135 (25), 73 (100%, SiMe_3^+).

PE: $\text{IP}_1 = 8.30$ eV, $\text{IP}_2 = 8.65$ eV, $\text{IP}_3 = 9.58$ eV, $\text{IP}_4 = 10.63$ eV.

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{Si}_2$ (238.5) Ber. C 65.46 H 10.99

Gef. C 65.86 H 11.38

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}^{28}\text{Si}$ Ber. 238.15731 Gef. 238.156 (MS)

163: IR (Film): 3065, 2940, 2855, 1460, 1449, 1439, 1250, 1198, 1050, 862, 837, 813, 787, 753, 684 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.20$ (s, 2H; Si- CH_2), -0.03 (s, 6H; Si- $\{\text{CH}_3\}_2$), $+0.05$ (s, 9H; Si- $\{\text{CH}_3\}_3$), 1.31 (m, 6H; 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.52 (t, $^3J = 2.5$ Hz, 1H; 7-H), 2.14 (m, 2H; 2-H, 6-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = -1.27$ (q; Si- $\{\text{CH}_3\}_2$), 1.43 (q; Si- $\{\text{CH}_3\}_3$), 3.03 (t; Si- CH_2), 4.11 (s; C-1), 13.35 (d; C-7), 20.81 (t; C-3, C-5), 21.05 (t; C-4), 41.58 (d; C-2, C-6).

MS (70 eV): $m/e = 238$ (10%, $\text{M}^{+\bullet}$), 223 (15%), 145 (70), 131 (70), 73 (100%, SiMe_3^+).

PE: $\text{IP}_1 = 8.40$ eV, $\text{IP}_2 = 10.8$ eV.

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{Si}_2$ (238.5) Ber. C 65.46 H 10.99

Gef. C 66.60 H 11.17

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}^{28}\text{Si}_2$ Ber. 238.15731 Gef. 238.156

8.2. Synthese der Sila[4.1.1]propellane

8.2.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu 2.0 Moläquivalenten des $n\text{-BuLi/TMEDA}$ -Komplexes (s. Kap. 8.1.2.) gab man bei 0°C unter Schutzgasatmosphäre 1.0 Moläquivalente an Silaverbindung 164, 166 bzw. 168 und rührte 24-48 h bei Raumtemp. Der sich bildende Niederschlag wurde durch Zugabe von Hexan und TMEDA in Lösung gebracht. Anschließend wurden zu den Lösungen bei 0°C 1.0 Moläqui-

valente des entsprechenden Dichlorsilans zugetropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wurde wie unter 8.1.2. aufgearbeitet und gereinigt.

8.2.2. Einzelergebnisse

2,2,10,10-Tetramethyl-2,10-disilaheptacyclo[9.5.0.0^{1,12}.-0^{3,8}.0^{3,9}.0^{4,9}.0^{11,16}]hexadecan (167a): Aus 24.4 g (99.9 mmol) 165a, 200 mmol *n*-BuLi/TMEDA-Komplex in Hexan und 12.9 g (99.9 mmol) Dimethyldichlorsilan erhielt man nach der allgemeinen Arbeitsweise und Umkristallisieren aus wasserfreiem Acetonitril 6.91 g (23%) 167a als farblose Kristalle vom Schmp. 141⁰C, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eigneten.

IR (KBr): 2975, 2915, 2840, 1445, 1429, 1247, 1199, 905, 823, 772 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.18 (s, 12H; Si{CH₃}₂), 1.31 (m, 12H; 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 1.92 (m, 4H; 4-H, 8-H, 12-H, 16-H),

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.93 (q, ¹J_{CH} = 119.5 Hz; Si-CH₃), 12.20 (s; C-1, C-3, C-9, C-11), 20.92 (t, ¹J_{CH} = 127.0 Hz; C-6, C-14), 21.42 (t, ¹J_{CH} = 127.0 Hz; C-5, C-7, C-13, C-15), 46.31 (d, ¹J_{CH} = 151.8 Hz; C-4, C-8, C-12, C-16).

MS (70 eV): m/e = 300 (100%, M⁺), 285 (40%), 241 (40), 73 (50).

PE: IP₁ = 7.82 eV, IP₂ = 8.60 eV, IP₃ = 9.20 eV.

C₁₈H₂₈Si₂ (300.6) Ber. C 71.92 H 9.39

Gef. C 71.42 H 9.55

C₁₈H₂₈²⁸Si₂ Ber. 301.18079 Gef. 301.183 (MS)

Molmasse 305 (dampfdruckosmetrisch in CHCl₃)

8.2.2.1. Röntgenstrukturanalyse von 167a

Tab. 26. Daten zur Röntgenstrukturanalyse von 167a

Strahlung	Mo-K α	$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$
Kristallsystem		monoklin
a	11.505 (4) $\text{\AA}$	
b	6.759 (2) $\text{\AA}$	$\beta = 96.18 (3)$
c	11.737 (4) $\text{\AA}$	
V	907.4 (5) $\text{\AA}^3$	
Raumgruppe	P2/n	Z = 2
Äquivalente Positionen		x, y, z -x, -y, -z 0.5-x y 0.5-z 0.5+x -y 0.5+z
Anzahl der gemessenen Reflexionen		1340
Anzahl der verwendeten Reflexionen		1081
2 θ_{max}	47°	
Lösung		MULTAN 80 a)
Verfeinerung		SHELX 76 a)
Konvergenz		$R_{\text{w}F} = 0.071$

a) Lit. 146, 147

Tab. 27. Atompositionen für 167a

Atom	X/A	Y/B	Z/C	Atom	X/A	Y/B	Z/C
Si-2	977 (1)	3797 (2)	7019 (1)	H--4	2768 (4)	-145 (6)	6296 (4)
C--3	2098 (3)	3207 (6)	6063 (3)	H--6	2969 (4)	6150 (6)	5360 (3)
C--4	2842 (4)	1359 (6)	6001 (4)	H17A	-33 (5)	6817 (7)	7434 (5)
C--5	3111 (5)	544 (8)	4838 (4)	H17B	303 (5)	6775 (7)	6003 (5)
C-6A	3762 (9)	2111 (15)	4217 (8)	H17C	1406 (5)	7304 (7)	7124 (5)
C-6B	2888 (10)	2083 (19)	3902 (10)	H18A	-1027 (4)	2630 (9)	7205 (4)
C--7	3235 (5)	4187 (9)	4302 (4)	H18B	-158 (4)	722 (9)	6720 (4)
C--8	2941 (3)	4576 (6)	5513 (3)	H18C	-717 (4)	2592 (9)	5766 (4)
C--9	3439 (3)	3215 (6)	6497 (3)				
C-17	627 (5)	6447 (7)	688 (5)				
C-18	-376 (4)	2273 (9)	6640 (4)				

Tab. 28. Bindungsabstände und -winkel in 167a

Bindung	Abstand ($\text{\AA}$)	Winkel	Betrag ($^{\circ}$)	Winkel	Betrag ($^{\circ}$)
C03---S102	1.942 (4)	C17--S102--C03	108.6 (2)	C07--C06B--C05	113.3 (8)
C17---S102	1.839 (4)	C19--S102--C03	110.7 (2)	C08--C07---C6A	110.3 (5)
C19---S102	1.879 (4)	C18--S102--C17	110.2 (3)	C08--C07---C6B	111.7 (6)
C04---C03	1.520 (6)	C04---C03-S102	129.9 (3)	C07--C08---C03	120.3 (4)
C08---C03	1.532 (6)	C08---C03-S102	129.9 (3)	C09--C08---C03	61.6 (2)
C09---C03	1.572 (5)	C08---C03--C04	95.2 (3)	C09--C05---C07	119.8 (4)
C05---C04	1.535 (6)	C09---C03-S102	122.0 (2)	C04--C09---C03	58.9 (3)
C09---C04	1.516 (5)	C09---C03--C04	58.7 (2)	C08--C09---C03	59.0 (2)
C6A---C05	1.527 (12)	C09---C03--C08	59.4 (2)	C08--C09---C04	95.2 (3)
C6B---C05	1.515 (14)	C05---C04--C03	120.4 (4)	C03--C09---S110	123.6 (3)
C07---C6A	1.536 (12)	C09---C04--C03	62.4 (2)	C03--S102--C01	108.8 (3)
C07---C6B	1.537 (13)	C09---C04--C05	120.8 (4)		
C08---C07	1.519 (6)	C6A---C05--C04	109.4 (5)		
C09---C08	1.538 (5)	C6B---C05--C04	111.4 (5)		
C09---S110	1.840 (5)	C07---C6A--C05	112.6 (7)		

2,2,10,10-Tetraphenyl-2,10-disilaheptacyclo-
[9.5.0.0^{1,12}.0^{3,9}.0^{3,9}.0^{4,9}.0^{11,16}]hexadecan (167b): Aus
10.0 g (27.1 mmol) 164b, 54.2 mmol *n*-BuLi/TMEDA-Komplex in
Hexan und 6.86 g (27.1 mmol) Diphenyldichlorsilan iso-
lierte man nach der oben angegebenen Arbeitsweise nach
Kristallisation des Rohprodukts aus Ether 1.19 g (8%)
167b als farblose Kristalle vom Schmp. 257-260 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

IR (KBr): 3040, 2960, 2905, 2835, 1424, 1107, 898,
740, 699 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.65 (enges m, 12H; 5-H₂, 6-H₂,
7-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 2.17 (enges m, 4H; 4-H, 8-H,
12-H, 16-H), 7.08-7.96 (m, 20H; Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 12.51 (s; C-1, C-3, C-9, C-11),
21.23 (t; C-5, C-7, C-13, C-15), 21.41 (t; C-6, C-14), 48.95
(d; C-4, C-8, C-12, C-16), 127.85, 129.17, 135.66 (3d; Aro-
maten-C), 137.03 (s; C-*ipso*-Phenyl).

MS (70 eV): m/e = 548 (5%, M^{+}), 276 (10%), 275 (15)
183 (35), 105 (15), 58 (100).

$\text{C}_{38}\text{H}_{36}^{28}\text{Si}_2$ Ber. 548.2357 Gef. 548.233 (MS)

2,2-Dimethyl-10,10-bis(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-2,10-disilaheptacyclo[9.5.0.0^{1,12}.0^{3,8}.0^{3,9}.0^{4,9}.0^{11,16}]hexadecan (168): Aus 9.70 g (20.7 mmol) 166, 41.4 mmol des n-BuLi/TMEDA-Komplexes und 2.67 g (20.7 mmol) Dimethyldichlorsilan erhielt man, wie bei 167a beschrieben, aus Ether 1.42 g (15%) 168 als farblose Kristalle vom Schmp. 132-133°C.

IR (KBr): 3085, 2995, 2935, 2855, 1460, 1443, 1431, 1245, 1195, 903, 826, 817, 803, 765, 752 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.19 (s, 6H; Si-CH₃), 1.25 (enges m, 12H; 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.32 (enges m, 12H; 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 1.77 (enges m, 2H; 7'-H), 1.87 (enges m, 4H; 4-H, 8-H, 12-H, 16-H), 2.39 (enges m, 4H; 2'-H, 6'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -2.18 (q; Si-CH₃), 2.26 (s; C-1'), 10.03 (s; C-9), 11.63 (s; C-1), 13.81 (d; C-7'), 20.87, 21.17 (2t, C-4' und C-6, C-14, oder umgekehrt), 21.04, 21.39 (2t; C-3', C-5' und C-5, C-7, C-13, C-15 oder umgekehrt), 42.11 (d; C-2', C-6'), 46.67 (d; C-4, C-8, C-12, C-16).

MS (70 eV): m/e = 457 (40%, M⁺), 456 (100%), 363 (75), 362 (55), 227 (50), 145 (60), 121 (60).

C₃₀H₄₀Si₂ (458.8) Ber. C 78.88 H 8.83

Gef. C 79.21 H 8.75

2,2'-Spirobis(10,10-dimethyl-2,10-disilaheptacyclo[9.5.0.0^{1,12}.0^{3,8}.0^{3,9}.0^{4,9}.0^{11,16}]hexadecan (169): Aus 1.29 g (2.82 mmol) 168, 5.65 mmol n-BuLi/TMEDA-Komplex und 0.36 g (2.82 mmol) Dimethyldichlorsilan isolierte man nach der beschriebenen Arbeitsweise 0.14 g (10%) 169 als farblose Kristalle (aus Ether) vom Schmp. 192-194°C.

IR (KBr): 2965, 2925, 2840, 1456, 1441, 1429, 1244, 1199, 903, 828, 816, 767, 690 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.25 (s, 12H; Si-CH₃), 1.32 (m, 24H; 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂, 5'-H₂, 6'-H₂, 7'-H₂, 13'-H₂, 14'-H₂, 15'-H₂), 2.10 (enges m, 8H; 4-H, 8-H, 12-H, 16-H, 4'-H, 8'-H, 12'-H, 16'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.96$ (q; Si-CH_3), 10.99, 12.75 (2s; C-1, C-3, C-1', C-3' und C-9, C-11, C-9', C-11', oder umgekehrt), 21.04 (t; C-6, C-14, C-6', C-14'), 21.48 (t; C-5, C-7, C-13, C-15, C-5', C-7', C-13', C-15'), 47.48 (d; C-4, C-8, C-12, C-16, C-4', C-8', C-12', C-16').

MS (70 eV): $m/e = 512$ (40%, M^{+}), 86 (45%), 84 (65), 59 (50), 49 (100).

PE : $\text{IP}_1 = 7.69$ eV, $\text{IP}_2 = 8.42$ eV, $\text{IP}_3 = 10.9$ eV.

$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{Si}_3$ (513.0) Ber. C 74.93 H 8.65

Gef. C 74.26 H 8.74

Versuche zur trifunktionellen Cyclisierung von 165

7.80 g (24.2 mmol) 165b, 72.6 mmol $n\text{-BuLi/TMEDA-Komplex}$ und 3.56 g (24.2 mmol) Methyltrichlorsilan in 1.2 l Hexan lieferten, nach dem Standardverfahren angesetzt, ein Rohprodukt, dessen $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrum keinen Hinweis für das Vorliegen von 2,10-Dimethyl-2,10-disila-2,10-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1,7-ano)heptacyclo[9.5.0.0^{1,12}.0^{3,8}.-0^{3,9}.0^{4,9}.0^{11,16}]hexadecan (170b) ergab. Bis zu einer Temp. von 230°C (Bad)/0.001 Torr ließen sich keine flüchtigen Anteile vom Rohprodukt abdestillieren.

Das analoge Experiment mit 165a und Silicochloroform verlief in gleicher Weise negativ.

Z U S A M M E N F A S S U N G

1. In dieser Arbeit werden 1-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-aziridine beschrieben, die durch nucleophile Addition von Lithium-Azirididen an Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en (5) dargestellt wurden. Die Thermolyse dieser Verbindungen verlief zu 2-Cyclohexen-1-carbonitril und den entsprechenden, durch cheletrope Eliminierung im Aziridin-Teil entstandenen Alkenen. Diese wurden hierbei hochgradig stereoselektiv gebildet. Für den Mechanismus wird ein nucleophiles Carben als Zwischenstufe angenommen, das sich durch Spaltung der Bicyclo-[1.1.0]butan-Einheit bildete.
2. Erzeugt man 5 aus 1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan mit Lithiumdiisopropylamid in Gegenwart von *N*-Methylisindolen, so lassen sich in unterschiedlichen Ausbeuten Aza[3.1.1]-propellane isolieren. Diese sterisch anspruchsvollen Verbindungen zeigen interessante Phänomene in ihren NMR-Spektren.
3. Die Reaktion von 1-halogen-7-trimethylsilyl-disubstituierten Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanen mit Alkalifluoriden führte in polaren, aprotischen Solvenzien über eine fluoridionen-induzierte Entsilylierung zur gewünschten Bicyclobuten-Zwischenstufe 5 bzw. zu deren Isomerisierungsprodukt 1,2,3-Cycloheptatrien (61). Beide Teilchen reagierten mit entsprechenden Abfängern in Cycloadditionen zu den entsprechenden Addukten ab. Mit langsamen Abfängern, wie verschiedenen 1,3-Dienen und 1,3-Dipolen, wurden ausschließlich Addukte an 61 beobachtet. Durch Bestimmung des Adduktverhältnisses von 9-Methoxyanthracen an 5 und 61 in Abhängigkeit von der Konzentration des Abfängers ließ sich die Umlagerung 5→61 schlüssig nachweisen. Das Primäraddukt von *N*, α -Diphenylnitron an 61 lagerte in komplexer Weise unter *N*-O-Bindungsspaltung zu einem tricyclischen Keton um, für das die Röntgenstruktur bestimmt wurde.
4. Nach der Synthese von 1-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyl-substituierten Organosilanen ließen sich aus diesen Vorstufen auf "klassische" Weise Disila[4.1.1]-bis-propellane erzeugen. Für einen Vertreter dieser Klasse wurde die Röntgenstruktur ermittelt.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1. H. M. Cohen, J. Organometal. Chem. 2, 375 (1967).
2. H. F. Ebel, Die Acidität der CH-Säuren, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1969.
3. K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Connor, P. Schertler und J. Lavanish, Tetrahedron 1965, 2749.
4. J. N. Schoolery, J. Chem. Phys. 31, 1427 (1959).
5. M. Muller und D. E. Pritchard, J. Chem. Phys. 31, 768, 1471 (1959).
6. M. D. Newton und J. M. Schulman, J. Am. Chem. Soc. 94, 767 (1972).
7. H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1973.
6. a) D. J. Cram, Fundamentals of Carbon Chemistry, S. 19, Academic Press, New York 1965;
b) A. Streitwieser und J. H. Hammons, Acidity of Hydrocarbons, in Progress in Physical Organic Chemistry, Bd. 3, S. 41f, Interscience Publishers, New York, London 1965.
9. a) A. Streitwieser, Jr., W. R. Young und R. A. Caldwell, J. Am. Chem. Soc. 91, 527 (1969);
b) A. Streitwieser, Jr., R. A. Caldwell und W. R. Young, ebenda 91, 529 (1969);
c) A. Streitwieser, Jr. und D. R. Taylor, J. Chem. Soc. D 1970, 1248;
d) J. M. Maskornick und A. Streitwieser, Jr., Tetrahedron Lett. 1972, 1625.
10. a) D. Wittig und G. Harborth, Chem. Ber. 77, 306 (1944).
11. G. L. Closs und L. E. Closs, J. Am. Chem. Soc. 85, 2022 (1963).
12. G. M. Lampman und J. C. Auwiler, Org. Synth. 51, 55 (1971).
13. W. R. Moore, H. R. Ward und R. F. Merritt, J. Am. Chem. Soc. 83, 2019 (1961).
14. L. A. Paquette und G. Zon, J. Am. Chem. Soc. 96, 224 (1974).
15. G. Szeimies, F. Philipp, O. Baumgärtel und J. Harnisch, Tetrahedron Lett. 1977, 2135.
16. R. T. Taylor und L. A. Paquette, J. Org. Chem. 43, 242 (1978).
17. H.-G. Zoch, G. Szeimies, T. Butkovskyj, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq, Chem. Ber. 114, 3896 (1981).
15. G. Szeimies, J. Harnisch und O. Baumgärtel, J. Am. Chem. Soc. 99, 5183 (1977).
19. G. Szeimies, J. Harnisch und K.-H. Stadler, Tetrahedron Lett. 1978, 243.
20. J. Harnisch, H. Legner, U. Szeimies-Seebach und G. Szeimies, Tetrahedron Lett. 1978, 3683.
21. H.-G. Zoch, E. Kinzel und G. Szeimies, Chem. Ber. 114, 968 (1981).
22. U. Szeimies-Seebach, A. Schöffner, R. Römer und G. Szeimies, Chem. Ber. 114, 1767 (1981).
23. U. Szeimies-Seebach, J. Harnisch, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain, J.-P. Declercq, Angew. Chem. 90, 904 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 848 (1978).
24. U. Szeimies-Seebach und G. Szeimies, J. Am. Chem. Soc. 100, 3966 (1978).
25. U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq, Nouv. J. Chim. 3, 357 (1979).
26. U. Szeimies-Seebach, Dissertation, Universität München 1980.
27. H.-U. Wagner, G. Szeimies, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople und S. Binkley, J. Am. Chem. Soc. 100, 1210 (1978).
28. H. V. Volland, E. R. Davidson und W. T. Borden, J. Am. Chem. Soc. 101, 533 (1979).
29. R. W. Hoffmann, Dehydr. benzene and Cycloalkynes, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
30. A. Greenberg und J. F. Liebman, Strained Organic Molecules, Academic Press, New York, San Francisco, London 1978.
31. K. Mlinaric-Majerski und Z. Majerski, J. Am. Chem. Soc. 102, 1418 (1980).
32. P. G. Gassman und G. S. Proehl, J. Am. Chem. Soc. 102, 6862 (1980).
33. D. P. G. Hamon und V. C. Trenerry, J. Am. Chem. Soc. 103, 4962 (1981).
34. A. Streitwieser, Jr. und C. B. Heathcock, Introduction to Organic Chemistry, Macmillan Publishing Co., Inc., New York, London 1976, S. 1192.
35. O. C. Dermer und G. E. Ham, Ethylenimine and Other Aziridines, Academic Press, New York, London 1969, S. 293.

36. a) R. E. Lutz und A. B. Turner, J. Org. Chem. 33, 516 (1966);
b) A. B. Turner und R. E. Lutz, J. Heterocycl. Chem. 2, 437 (1966).
37. K. B. Wiberg und G. Szeimies, Tetrahedron Lett. 1966, 1235.
38. H. Christl, U. Heinemann und W. Kristoff, J. Am. Chem. Soc. 97, 2299 (1975).
39. R. B. Woodward und R. Hoffman, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).
40. M. J. S. Dewar, Angew. Chem. 83, 859 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 761 (1971).
41. H.-G. Zoch, Diplomarbeit, Universität München 1979.
42. M. J. S. Dewar und S. Kirschner, J. Am. Chem. Soc. 97, 2937 (1975).
43. L. Ruzicka und W. Brugger, Helv. Chim. Acta 2, 399 (1926).
44. R. D. Clark und G. K. Helmkamp, J. Org. Chem. 29, 1316 (1964).
45. a) C. L. Bumgardner, K. J. Martin und J. P. Freeman, J. Am. Chem. Soc. 85, 97 (1963);
b) J. P. Freeman und W. H. Graham, ebenda 89, 1761 (1967).
46. a) R. Huisgen, R. Sustmann und K. Bunge, Tetrahedron Lett. 1966, 3603;
b) C. S. Rondestvedt, Jr. und S. J. Davis, J. Org. Chem. 22, 200 (1957).
47. a) C. P. Humrichouse, Dissertation Abstr. B27, 1416 (1966);
b) D. Felix, J. Schreiber, K. Piers, U. Horn und A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 51, 1461 (1968).
48. a) H. W. Heine, J. D. Myers und E. T. Peltzer, Angew. Chem. 82, 395 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 374 (1970);
b) Y. Hata und M. Watanabe, Tetrahedron Lett. 1972, 3827, 4659.
49. A. Padwa und L. Hamilton, J. Am. Chem. Soc. 87, 1821 (1965) und ebenda 89, 102 (1967).
50. J. Villsume und P. Skell, J. Am. Chem. Soc. 94, 3455 (1972).
51. D. Baumgart, Diplomarbeit, Universität München 1981.
52. H. Legner, Diplomarbeit, Universität München 1980.
53. G. Szeimies, Chimia 35, 243 (1981).
54. G. Wittig, H. Tenhaeff, W. Schoch und G. Koenig, Liebigs Ann. Chem. 572, 1 (1951).
55. J. D. White und M. F. Hann, Adv. Heterocycl. Chem. 10, 113 (1969).
56. G. Wittig, E. Knauss und K. Niethammer, Liebigs Ann. Chem. 630, 10 (1960).
57. P. S. Anderson, M. E. Christy, C. D. Colton, W. Walczenko, G. S. Ponticello und K. L. Shepard, J. Org. Chem. 44, 1519 (1979).
58. H.-G. Zoch, A. D. Schlüter und G. Szeimies, Tetrahedron Lett. 1981, 3835.
59. D. Baumgart, noch unveröffentlicht.
60. P. Chakrabarti, P. Seiler, J. D. Dunitz, A. D. Schlüter und G. Szeimies, J. Am. Chem. Soc. 103, 7367 (1981).
61. T. J. Barton, A. J. Nelson und J. Clardy, J. Org. Chem. 37, 895 (1972).
62. R. Huisgen, Angew. Chem. 80, 329 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 321 (1968).
63. a) H. G. Viehe, Chemistry of Acetylenes, Marcel Dekker, Inc., New York 1969, S. 460 ff;
b) J. Bastide, J. Hamelin, F. Texier und Y. V. Quang, Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 2555, 2871.
64. a) S. D. Andrews, A. C. Day und R. N. Inwood, J. Chem. Soc. (C) 1969, 2443;
b) R. F. Bleiholder und H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. 90, 2131 (1968);
c) G. L. Vecchio, G. Cum und G. S. d'Alcontres, Tetrahedron Lett. 1964, 3495;
d) M. C. Aversa, G. Cum und N. Uccella, Chem. Commun. 1971, 156.
65. s. Lit. 63. a) S. 1030.
66. R. L. Viavattene, F. D. Green, L. D. Cheung, R. Majeste und L. M. Trefonas, J. Am. Chem. Soc. 96, 4342 (1974).
67. T. H. Chen und D. Massuda, J. Am. Chem. Soc. 99, 936 (1977).
68. K. B. Becker und M. K. Hohermuth, Helv. Chim. Acta 62, 2025 (1979).
69. H. Seidl, R. Huisgen und R. Knorr, Chem. Ber. 102, 904 (1969).
70. O. Dimroth, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 909 (1903).
71. a) A. Bertho, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58, 589 (1925) und J. pr. (2) 120, 89 (1929);
b) A. Bertho und U. F. Holder, J. pr. (2), 119, 173 (1928).
72. D. J. Bower und M. E. H. Howden, J. Chem. Soc. Perkin I 1980, 672.
73. H.-G. Zoch, G. Szeimies, R. Römer und R. Schmitt, Angew. Chem. 93, 894 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 877 (1981).

74. R. Römer, noch unveröffentlicht.
75. H. E. Simmons, J. Am. Chem. Soc. 83, 1657 (1961).
76. J. A. Kampmeier und A. B. Rubin, Tetrahedron Lett. 1966, 2853.
77. H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 597 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 556 (1969).
78. G. Wittig und R. W. Hoffmann, Chem. Ber. 95, 2718 (1962).
79. M. Jones und M. R. DeCamp, J. Org. Chem. 36, 1536 (1971).
80. V. V. Razin, V. I. Gupalo, Zh. Org. Khim. 7, 848 (1971); Chem. Abstr. 75, 35197v (1971).
81. G. Ahlgren und B. Åkermark, Tetrahedron Lett. 1970, 3047.
82. a) L. Lombardo und D. Wege, Tetrahedron Lett. 1971, 3981;
b) P. Crews und J. Beard, J. Org. Chem. 38, 522, 529 (1973).
83. N. Y. Dem'yanov und M. N. Doyarenko, Bull. Acad. Sci. Russ. 16, 297 (1922).
84. E. P. Blanchard, H. E. Simmons und J. S. Taylor, J. Org. Chem. 30, 4321 (1965).
85. B. L. Adams und P. Kovacic, J. Org. Chem. 32, 3090 (1974).
86. a) A. W. P. Jarvie, Organometal. Chem. Rev. A 6, 153 (1970);
b) C. Eaborn und R. W. Bott, Organometallic Compounds of the Group IV Elements, Bd. 1, Marcel Dekker, New York 1968, S. 376 ff;
c) L. A. Paquette und R. V. Williams, Tetrahedron Lett. 1981, 4643.
87. a) D. J. Peterson, J. Org. Chem. 33, 780 (1968);
b) P. F. Hudrlik und D. Peterson, Tetrahedron Lett. 1974, 1133 und J. Am. Chem. Soc. 97, 1464 (1975).
88. R. F. Cunico und E. M. Dexheimer, J. Am. Chem. Soc. 94, 2866 (1972).
89. E. W. Colvin, Chem. Soc. Rev. 7, 15 (1978).
90. I. Fleming, Chem. Soc. Rev. 10, 83 (1981).
91. J. H. Clark, Chem. Rev. 80, 429 (1980).
92. T. H. Chan und D. Messuda, Tetrahedron Lett. 1975, 3383.
93. R. F. Cunico und Y. K. Han, J. Organometal. Chem. 105, C29 (1976).
94. P. J. Stang und D. P. Fox, J. Org. Chem. 42, 1667 (1977).
95. M. Reiffen und R. W. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1978, 1107.
96. T. H. Chan und W. Mychajlowskij, Tetrahedron Lett. 1974, 171.
97. T. H. Chan, M. P. Li, W. Mychajlowskij und D. N. Harpp, Tetrahedron Lett. 1974, 3511.
98. a) I. Kuwajima und E. Nakamura, J. Am. Chem. Soc. 97, 3257 (1975);
b) E. Nakamura und I. Kuwajima, ebenda 99, 961 (1977);
c) R. Noyori, K. Yokoyama, J. Sakata, I. Kuwajima, E. Nakamura und I. Shimizu, ebenda 99, 1265 (1977);
d) T. Sato, M. Arai und I. Kuwajima, ebenda 99, 5827 (1977);
e) M. T. Reetz und N. Greif, Chem. Ber. 110, 2958 (1977).
99. E. Vedejs und G. R. Martinez, J. Am. Chem. Soc. 101, 6452 (1979) und ebenda 102, 7933 (1980).
100. L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968.
101. T. L. Cottrell, The Strength of Chemical Bonds, Butterworth, London, 2. Aufl. 1958.
102. G. L. Closs und P. E. Pfeffer, J. Am. Chem. Soc. 90, 2452 (1968).
103. L. A. Paquette, S. E. Wilson, R. P. Henzel und G. R. Allen, Jr., J. Am. Chem. Soc. 94, 7761 (1972).
104. K. C. Bishop III, Chem. Rev. 76, 461 (1976) und dort zitierte Literatur.
105. C. Wentrup, Reaktive Zwischenstufen, Bd. 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979, S. 207.
106. W. J. Hehre und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 97, 6941 (1975).
107. S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw und R. Walsh, Chem. Rev. 69, 279 (1969).
108. H.-U. Wagner, Persönliche Mitteilung 1982.
109. a) H.-F. Grützmaier und J. Lohmann, Liebigs Ann. Chem. 705, 81 (1967);
b) M. D. Newton und H. A. Fraenkel, Chem. Phys. Lett. 18, 244 (1973);
c) H. M. Rosenstock, J. T. Larkins und J. A. Walker, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 11, 309 (1973);
d) S. K. Pollack und W. J. Hehre, Tetrahedron Lett. 1980, 2483;
e) M. J. S. Dewar und W.-K. Li, J. Am. Chem. Soc. 96, 5569 (1974).
110. N. L. Allinger und A. Y. Meyer, Tetrahedron 31, 1607 (1975).

111. E. J. York, W. Dittmar, J. R. Stevenson und R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 95, 5680 (1973).
112. G. Wittig und J. Meske-Schüller, Liebigs Ann. Chem. 711, 76 (1966).
113. R. Breslow, G. Ryan und J. T. Groves, J. Am. Chem. Soc. 92, 988 (1970).
114. R. N. Warrener, R. J. S. Tan und R. A. Russel, Tetrahedron Lett. 1979, 2943.
115. a) V. A. Mironov, O. S. Chizhov, I. M. Kimelfeld, A. A. Akhrem, Tetrahedron Lett. 1969, 499
b) V. A. Mironov und A. A. Akhrem, Bull. Acad. Sci. USSR, 21, 1582, 1791 (1972);
c) K. Fujita, T. Nakamura, K. Matsui und T. Shono, Tetrahedron Lett. 1975, 2441.
116. C. Rücker, D. Lang, J. Seuer, H. Priege und R. Sustmann, Chem. Ber. 113, 1663 (1980).
117. E. P. Kohler, M. Tishler, H. Potters und H. T. Thompson, J. Am. Chem. Soc. 61, 1057 (1939).
118. K. Alder und G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 501, 47 (1933).
119. G. Wittig und A. Krebs, Chem. Ber. 94, 3260 (1961).
120. a) J. Bredt, Liebigs Ann. Chem. 437, 1 (1924);
b) F. S. Fawcett, Chem. Rev. 47, 219 (1950).
121. a) J. R. Wiseman, J. Am. Chem. Soc. 89, 5966 (1967);
b) J. R. Wiseman und W. A. Pletcher, ebenda 92, 956 (1970).
122. N. L. Allinger und J. T. Sprague, J. Am. Chem. Soc. 94, 5734 (1972).
123. a) R. B. Turner und W. R. Meador, J. Am. Chem. Soc. 79, 4133 (1957);
b) A. C. Cope, P. T. Moore und W. R. Moore, ebenda 82, 1744 (1960).
124. a) V. Prelog, J. Chem. Soc. 1950, 420;
b) V. Prelog, P. Barmann und M. Zimmermann, Helv. Chim. Acta 32, 1284 (1949);
c) V. Prelog, L. Ruzicka, P. Barmann und L. Frenkiel, ebenda 31, 92 (1948).
125. a) H. Seidl, R. Huisgen und R. Knorr, Chem. Ber. 102, 904 (1969);
b) H. Seidl und R. Huisgen, Tetrahedron Lett. 1963, 2019.
126. K. J. Niklas, Dissertation, Universität München 1975.
127. a) I. Adachi, K. Harada und H. Kanō, Tetrahedron Lett. 1969, 4857;
b) I. Adachi, K. Harada, R. Miyazaki und H. Kanō, Chem. Pharm. Bull. 22, 61 (1974);
c) I. Adachi, R. Miyazaki und H. Kanō, ebenda 22, 70 (1974).
128. G. Schmidt, H. U. Stracke und E. Winterfeldt, Chem. Ber. 103, 3196 (1970).
129. a) W. E. Truce, J. R. Norell, R. W. Campbell, D. G. Brady und J. W. Fieldhouse, Chem. Ind. 1965, 1780;
b) W. E. Truce, J. W. Fieldhouse, D. J. Vrencur, J. R. Norell, R. W. Campbell und D. G. Brady, J. Org. Chem. 34, 3097 (1969);
c) F. Eloy und A. Van Overstraeten, Bull. Soc. Chim. Belges 76, 63 (1967).
130. L. Horner und H. Steppan, Liebigs Ann. Chem. 606, 24, 47 (1957).
131. G. M. Robinson und R. Robinson, J. Chem. Soc. 113, 639 (1918).
132. R. Huisgen, Chimia 35, 344 (1981).
133. W. R. Moore und T. H. Ozretich, Tetrahedron Lett. 1967, 3205.
134. T. Negi, T. Kaneda, Y. Sakata und S. Hisumi, Chem. Lett. 1972, 703.
135. H. N. C. Wong, T.-L. Chan und F. Sondheimer, Tetrahedron Lett. 1978, 667.
136. T. Hayashi, N. Mataga, T. Inoue, T. Kaneda, M. Irie und S. Hisumi, J. Am. Chem. Soc. 99, 523 (1977).
137. A. T. Blomquist und L. H. Liu, J. Am. Chem. Soc. 95, 790 (1973).
138. G. Wittig und H. L. Dorsch, Liebigs Ann. Chem. 711, 46 (1968).
139. H. Meier, C. Schulz-Popitz und H. Petersen, Angew. Chem. 93, 266 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 270 (1981).
140. H. Meier und E. Voigt, Tetrahedron 28, 187 (1972).
141. G. Wittig und A. Krebs, Angew. Chem. 72, 324 (1960).
142. G. Wittig und A. Krebs, Chem. Ber. 94, 3268 (1961).
143. G. Wittig und J. Meske-Schüller, Liebigs Ann. Chem. 711, 65 (1968).
144. K. B. Wiberg, Persönliche Mitteilung. 1982.
145. Nachrichten aus Chemie und Technik 30, (1), 3 (1982).

146. MULTAN 60. A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from x-ray diffraction data. P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M. M. Woolfson, Univ. of York (U. K.) 1960.
147. G. M. Sheldrick, SHELX 76. A Program for Crystal Structure Determination. Univ. of Cambridge (U. K.) 1976.
148. K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier, K. W. Shen, S. J. LePlaca, W. C. Hamilton und M. D. Newton, J. Am. Chem. Soc. 94, 7402 (1972).
149. G. S. Gibbons und J. Trotter, Can. J. Chem. 51, 87 (1973).
150. K. W. Cox, M. D. Harmony, G. Nelson und K. B. Wiberg, J. Chem. Phys. 50, 1976, (1969).
151. R. D. Suenram und M. D. Harmony, J. Am. Chem. Soc. 95, 4506 (1973).
152. C. Kabuto, T. Tatsuoake, I. Murata und Y. Kitahara, Angew. Chem. 86, 738 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 669 (1974).
153. A. C. Hazell, R. M. Pagni und H. Burnett, Acta Crystallogr., Sect. B 33, 2344 (1977).
154. a) H. Irngartinger und K. L. Lukas, Angew. Chem. 91, 750 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 694 (1979);
b) H. Irngartinger, K. L. Lukas und A. Goldmann, Fresenius Z. Anal. Chem. 304, 269 (1980).
155. J.-P. Declercq, G. Germain und M. Van Meerssche, Acta Crystallogr., Sect. B 3472 (1978).
156. T. Koopmans, Physica 1, 104 (1934).
157. H. Gilman, R. D. Gorsich, J. Am. Chem. Soc. 77, 6380 (1955) und ebenda 80, 1863 (1958).
158. J. E. Baldwin, J. C. S., Chem. Commun. 1976, 734.
159. ORGANIKUM, 13. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.
160. A. Hassner, G. Matthews und F. Fowler, J. Am. Chem. Soc. 91, 5046 (1969).
161. J. F. Bunnett in Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, Teil 1, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, Toronto 1974, S. 404.
162. a) D. R. Weyenberg, L. H. Toporcer und A. E. Bey, J. Org. Chem. 30, 4096 (1965);
b) W. H. Atwell, D. R. Weyenberg und H. Gilman, J. Org. Chem. 32, 885 (1967).
163. G. Crane, C. E. Boord und A. L. Henne, J. Am. Chem. Soc. 67, 1237 (1945).
164. I. Brüning, R. Creshey, H. Hauck, R. Huisgen und H. Seidl, Org. Synth. Coll. Vol. 5, 1124.
165. R. O. Lindsay und C. F. H. Allen, Org. Synth. Coll. Vol. 3, 710.
166. L. Birkofer und P. Wegner, Org. Synth. 50, 107 (1970).
167. C. R. Hauser, R. M. Manyik, W. R. Basen und P. L. Bayles, J. Org. Chem. 20, 1119 (1955).
168. Otto und v. Gruber, Liebigs Ann. Chem. 142, 98 (1867).
169. I. Willner und M. Halpern, Synthesis 1979, 177.
170. J. Sauer, B. Schröder und R. Wiemer, Chem. Ber. 100, 306 (1967).
171. M. S. Newman, J. Org. Chem. 26, 2630 (1961).
172. a) E. B. Barnett und C. A. Lawrence, J. Chem. Soc. 1935, 1104;
b) A. Mandelbaum und H. Cais, J. Org. Chem. 26, 2633 (1961).
173. N. E. Searle, Org. Synth. Coll. Vol. 4, 424.
174. L. I. Smith und K. L. Howard, Org. Synth. Coll. Vol. 3, 351.
175. T. Curtius und G. Ehrhart, Chem. Ber. 55, 1559 (1922).
176. a) E. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. 365, 201 (1909).
b) O. L. Brady, F. P. Dunn und R. F. Goldstein, J. Chem. Soc. (London) 1926, 2386, 2403.



LEBENS LAUF

Geburtsdatum: 26. August 1951

Geburtsort: Leipzig

Eltern: Fritz Zoch, Schriftsetzer
Liesa Zoch, geb. Liebold

Schulbesuch: 1958 - 1961 Volksschule Leipzig
1961 - 1962 Volksschule Mönchröden/Coburg
1962 - 1964 Volksschule Landsberg/Lech
1964 - 1968 Realschule Buchloe/Allgäu
1968 - 1969 Übergangsklasse am Peutinger
Gymnasium in Augsburg
1969 - 1972 Dominikus-Zimmermann-Gymnasium
Landsberg/Lech

Schulabschluß: 23. Juli 1968 Mittlere Reife
23. Juni 1972 Abitur

Studium: Nov. 1973 Beginn des Chemiestudiums an der
Ludwig-Maximilians-Universität
München.
April 1976 Diplomchemiker-Vorprüfung
Mai 1978 Diplomchemiker-Hauptprüfung
1978 - 1979 Diplomarbeit unter Anleitung von
Prof. Dr. G. Szeimies
seit. 1979 Anfertigung der Doktorarbeit unter
Anleitung von Prof. Dr. G. Szeimies
am Institut für Organische Chemie
der Universität München.

Beruflicher

Werdegang: seit. April 1979 als Wissenschaftliche Hilfs-
kraft angestellt am Institut für
Organische Chemie der Universität
München.

